



HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

Pro Gradu tutkielma  
Geotieteiden ja maantieteen osasto  
Geologia

Vantaanjoen Vanhankaupunginkosken padon yläpuolisten sedimenttien  
geokemiallinen koostumus ja määrä

Anna Edasi  
28.10.2020

HELSINGIN YLIOPISTO  
MATEMAATTIS-LUONNONTIETEELLINEN TIEDEKUNTA

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2)  
00014 Helsingin yliopisto



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty		Laitos/Institution – Department	
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta		Geotieteiden ja maantieteen osasto	
Tekijä/Författare – Author			
Anna Edasi			
Työn nimi / Arbetets titel – Title			
Vantaanjoen Vanhankaupunginkosken padon yläpuolisten sedimenttien geokemiallinen koostumus ja määrä			
Oppiaine / Läroämne – Subject			
Geologia			
Työn laji/Arbetets art – Level		Aika/Datum – Month and year	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages
Pro gradu tutkielma		10/2020	91
Tiivistelmä/Referat – Abstract			
<p>The city of Helsinki has been considering the demolition of the Vanhankaupunginkoski dam so that the rapid of Vanhankaupunginkoski could be restored to a refreshment area. Demolition of the dam would also have a positive effect on nature by advancing the natural habitat and enlarging the breeding area of the fishes that flourish in rapids. Because of the heavy agriculture, industrialism and human influence on the entire river Vantaa drainage basin the sediments may contain contaminated soil metals that would be released from the sediments and drift further to Vanhankaupunginlahti.</p> <p>Sediment samples were collected from fourteen locations behind the dam upstream of the river. In seven of these locations the depth of the sediment varied from 70 to 195 centimeters. In two sediment samples taken farthest from the dam, we were able to see a transition from river sediments into littoral sediments. No sedimentation was observed on the southern side of Viikintie. Contaminated soil metals were analyzed with inductively coupled mass spectrometer. The ICP-MS analysis was conducted to 113 samples that were taken from every sediment layer of all the seven sediment cores.</p> <p>The measured contaminated soil metal values in the ICP-MS analysis were compared with the allowed concentrations that are regulated by the Finnish Government (PIMA act 214/2007). The act is divided into values that exceed the threshold value, the lower guideline value and the upper guideline value for every metal. In the measured ICP-MS data the arsenic threshold value exceeded in 93 samples, cadmium in 14, cobalt in 4, chromium in 33, copper in 4, lead in 38, nickel in 7 and zinc in 18 from all of the 113 samples. The lower guideline was exceeded with chromium in 6, with lead in 8 and with zinc in 20 samples. The upper guideline did not exceed with any metal in any of the samples. The elevated concentrations were found in a small area where the river branches into eastern and western channels.</p> <p>The concentrations of the contaminated soil metals exceed threshold values in many metals and the lower guideline value was also exceeded with chromium, lead and zinc. Compared to concentrations measured in Töölönlahti and Laajalahti the metal concentrations in Vanhankaupunginkoski dam basin are within the same range. However, due to the slightly elevated concentrations in the Vanhankaupunginkoski dam basin the contamination and the refinement of the area should be taken into consideration.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords			
Vanhankaupunginkoski dam basin, PIMA, ICP-MS, metal concentrations			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited			
Helda			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			
4 appendices			



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty		Laitos/Institution– Department	
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta		Geotieteiden ja maantieteen osasto	
Tekijä/Författare – Author			
Anna Edasi			
Työn nimi / Arbetets titel – Title			
Vantaanjoen Vanhankaupunginkosken padon yläpuolisten sedimenttien geokemiallinen koostumus ja määrä			
Oppiaine /Läroämne – Subject			
Geologia			
Työn laji/Arbetets art – Level	Aika/Datum – Month and year	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages	
Pro gradu tutkielma	10/2020	91	
Tiivistelmä/Referat – Abstract			
<p>Helsingin kaupunki on pohtinut Vanhankaupunginkosken padon mahdollista purkamista, jotta Vanhankaupungin koski voitaisiin kunnostaa virkistätymiskäyttöön. Padon purkamisella olisi positiivinen vaikutus alueen luonnolle sillä koskissa viihtyvät kalat saisivat suuremman lisääntymisalueen käyttöönsä. Vantaanjoki on vahvasti kuormittunut ihmistoiminnasta ja koko valuma-alueella on harjoitettu maataloutta ja teollisuutta. Tämän takia padon taakse kertyneet pohjasedimentit voivat sisältää pilaantuneen maan metalleja, jotka vapautuisivat Vanhankaupunginlahteen padon purkamisen myötä.</p> <p>Sedimenttinäytteitä kerättiin 14 kohteesta padon pohjoispuolelta Vantaanjoen yläjuoksulta. Seitsemässä sedimenttisarjassa pohjasedimentin paksuus vaihteli 70 ja 196 senttimetrin välillä. Kahdessa pohjoisimmassa sedimenttisarjassa oli nähtävissä jokisedimenttien vaihtuminen litoraalisiksi sedimenteiksi. Viikintien eteläpuolella patoaltaassa ei havaittu sedimentaatiota. Sedimenttinäytteet analysoitiin pilaantuneen maan metallien tutkimiseksi induktiivisesti kytketyllä massaspektrometrillä. Analyysi suoritettiin 113 näytteelle, jotka valmistettiin seitsemän sedimenttisarjan jokaisesta kerroksesta.</p> <p>ICP-MS-analyysissä mitattuja PIMA-pitoisuuksia verrattiin Suomen Valtioneuvoston PIMA-asetuksessa (214/2007) säädettyihin pitoisuuksiin. Asetuksessa jokaiselle PIMA-metallille on asetettu kynnysarvo sekä alempi ja ylempi ohjearvo. ICP-MS-analyysin tuloksista kynnysarvo ylittyi mitatuista 113 näytteestä arseenilla 93, kadmiumilla 14, koboltilla 4, kromilla 33, kuparilla 4, lyijyllä 38, nikkelillä 7 ja sinkillä 18 näytteellä. Alempi ohjearvo ylittyi kromilla kuudessa, lyijyllä kahdeksassa ja sinkillä 20 näytteessä. Ylemmän ohjearvon ylityksiä ei havaittu millään metallilla. Kohonneet pitoisuudet sijaitsivat pienellä alueella lähellä kohtaa, jossa Vantaanjoki haarautuu itäiseen ja läntiseen uomaan.</p> <p>Pilaantuneen maan metallien pitoisuudet ylittivät kynnysarvon monilla metalleilla ja alempi ohjearvo ylittyi kromilla, lyijyllä ja sinkillä. Vanhankaupunginkosken patoaltaasta mitatut metallipitoisuudet eivät kuitenkaan eroa Töölönlahdesta ja Laajalahdesta mitatuista metallipitoisuuksista. Hieman kohonneiden pitoisuuksien takia alueen pilaantuneisuutta ja puhdistuksen tarvetta tulisi kuitenkin arvioida.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords			
Vanhankaupunginkosken patoallas, PIMA, ICP-MS, metallipitoisuus			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited			
Helda			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			
4 liitettä			

## SISÄLLYSLUETTELO

<b>1. JOHDANTO.....</b>	<b>6</b>
<b>2. TUTKIMUSALUE.....</b>	<b>10</b>
<b>2.1. Vanhankaupunginkosken patoallas.....</b>	<b>10</b>
<b>2.2. Vantaanjoen valuma-alueen geologia .....</b>	<b>14</b>
<b>2.3. Vantaanjoen valuma-alueen kuormitushistoria .....</b>	<b>20</b>
2.3.1. <i>Vantaanjoen valuma-alue .....</i>	<i>20</i>
2.3.2. <i>Vanhankaupungin patoaltaan välitön ympäristö .....</i>	<i>21</i>
2.3.3. <i>Vantaanjoen vesiensuojelun kehitys.....</i>	<i>22</i>
<b>3. AINEISTO.....</b>	<b>25</b>
<b>4. TUTKIMUSMENETELMÄT .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1. Induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometrianalyysi.....</b>	<b>29</b>
4.1.1. <i>Induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometria .....</i>	<i>29</i>
4.1.2. <i>Pohjasedimenttinäytteiden esikäsittely ICP-MS-analyysiin .....</i>	<i>29</i>
4.1.3. <i>ICP-MS-analyysi.....</i>	<i>30</i>
4.1.4. <i>Laadunvalvonta.....</i>	<i>32</i>
<b>4.2. Tilastollinen analyysi.....</b>	<b>35</b>
<b>5. TULOKSET .....</b>	<b>36</b>
<b>5.1. ICP-MS-analyysin tulokset sedimenttisarjasta VKL1-12 .....</b>	<b>36</b>
<b>5.2. ICP-MS-analyysin tulokset muista sedimenttisarjoista.....</b>	<b>39</b>
<b>5.3. PIMA-metallien pitoisuudet .....</b>	<b>42</b>
5.3.1. <i>Antimoni .....</i>	<i>42</i>
5.3.2. <i>Arseeni .....</i>	<i>43</i>
5.3.3. <i>Kadmium .....</i>	<i>44</i>
5.3.4. <i>Koboltti.....</i>	<i>45</i>
5.3.5. <i>Kromi .....</i>	<i>46</i>
5.3.6. <i>Kupari .....</i>	<i>47</i>

5.3.7. <i>Lyijy</i> .....	48
5.3.8. <i>Nikkeli</i> .....	49
5.3.9. <i>Sinkki</i> .....	50
5.3.10. <i>Vanadiini</i> .....	51
5.3.11. <i>Rauta</i> .....	52
<b>6. TULOSTEN TARKASTELU .....</b>	<b>53</b>
6.1. <b>Pohjasedimentin määrä ja kasaantuminen.....</b>	<b>53</b>
6.2. <b>PIMA-metallien tarkastelu .....</b>	<b>54</b>
6.2.1. <i>Antimoni ja vanadiini</i> .....	54
6.2.3. <i>Kadmium</i> .....	58
6.3.4. <i>Koboltti</i> .....	60
6.3.5. <i>Kromi</i> .....	62
6.3.6. <i>Kupari</i> .....	64
6.3.7. <i>Lyijy</i> .....	66
6.3.8. <i>Nikkeli</i> .....	70
6.3.9. <i>Sinkki</i> .....	73
6.3. <b>Metallipitoisuudet Vanhankaupunginlahden patoaltaan sedimenteissä.....</b>	<b>75</b>
<b>7. JOHTOPÄÄTÖKSET .....</b>	<b>83</b>
<b>KIITOKSET.....</b>	<b>84</b>
<b>VIITELUETTELO .....</b>	<b>85</b>
<b>LIITTEET .....</b>	<b>92</b>

## 1. JOHDANTO

Tutkielman tarkoituksena on selvittää Vantaanjoen pohjasedimenttien määrää sekä geokemiallista koostumusta Vanhankaupunginkosken patoaltaassa. Vanhankaupunginkosken padon purkamisesta on kiistelty Helsingin kaupunginvaltuustossa jo useamman vuoden ajan. Vantaanjoen länsiuomasta haluttaisiin purkaa Vanhankaupunginkosken pato ja kunnostaa se itäuoman tapaan vapaaksi koskeksi. Tällöin vaelluskalat pääsisivät paremmin kutemaan Vantaanjokeen ja alueen luonto- ja virkistysarvot paranisivat. Vanhankaupunginkosken länsihaarassa sijaitseva vuonna 1876 käyttöön otettu voimalapato on museoviraston suojeluma RKY 2009 - merkitty eli valtakunnallisesti merkittävä rakennettu kulttuuriympäristökohde (Museovirasto 2009) ja sen purkaminen on juridisesti monimutkainen kokonaisuus. Vantaanjoen uoma ja Vanhankaupunginlahti kuuluvat myös Natura 2000-verkostoon joessa esiintyvien voellejokisimpukoiden ja saukkojen esiintymisen takia (Uudenmaan ELY 2012), joten alueella riitelevät voimakkaasti kahdet eri suojeluarvot.

Ensimmäinen esitys padon purkamisesta tehtiin vuonna 2013, jolloin käsiteltiin padon purkamisen oikeudellisia kysymyksiä. Vuonna 2014 kaupunginvaltuutettu Jukka Relander ja 48 muuta valtuutettua esittivät aloitteessaan (8.10.2014), että Vanhankaupunginkosken länsihaaran sulkeva pato puretaan siten, että alueen museoarvolle koituisi haittaa mahdollisimman vähän (Helsingin kaupungin valtuustoaloite 2014). Kaupunginhallitus päätti selvitysten jälkeen vuonna 2015 olla purkamatta patoa ja keskittyä Vantaanjoen itähaaran kunnostamiseen parantamalla vaelluskalojen nousumahdollisuuksia. Samalla kuitenkin päätettiin käynnistää selvitys padon osittain tai kokonaan purkamisesta ilman, että siitä on haittaa suojelulle asemakaavalle tai alueella olevalle RKY-merkinnälle. Myös Uudenmaan ELY-keskusta

on kuultu asiasta ja heidän, vuoden 2015 lausuntonsa mukaan, kivipadon purkaminen on asemakaavamuutoksena maankäyttö- ja rakennuslain vastainen.

Vuonna 2018 padon purkamista esitettiin toistamiseen kaupunginvaltuutettu Atte Harjanteen toimesta (10.10.2018). Esitys pohjautui Helsingin kaupunkistrategian 2017-2021 linjaukseen, jonka mukaan kaupungissa parannetaan vesistöjen tilaa sekä kiinnitetään huomiota vaelluskalakantojen elpymiseen ja luonnon monimuotoisuuden parantamiseen (Helsingin kaupunginvaltuusto aloite 2018). Perusteluna oli vuonna 2018 päätetty Vantaanjoen itähaaran kunnostamissuunnitelma, jossa päätöksestä huolimatta ei kuitenkaan ollut edistytty. Lisäksi aloitteessa haluttiin painottaa arviota yhteiskunnallisen kannattavuuden kannalta. Kaupunkiympäristölautakunnan laatiman raportin (2018) mukaan padon purkaminen voisi lisätä elinympäristön liettymistä kiintoaineksen vapautuessa padon takaa. Purkaminen voisi myös aiheuttaa muutoksia virtaamaolosuhteissa sekä aiheuttaa veden laskua myös itähaarassa, mikä edelleen vaikeuttaisi vaelluskalojen nousua Vantaanjokeen.

Vantaanjoen varrella on ollut vakiintunutta asutusta 1500-luvulta lähtien, jolloin vesistö on valjastettu myös voimanlähteeksi. Sahateollisuus alkoi kehittyä 1600-luvun loppupuolella ja pian sen jälkeen vesistön yhteyteen perustettiin myös ruukkeja. Lähempänä 1900-lukua Vantaanjoen koskien yhteyteen rakennettiin myös vesivoimaloita. Helsingin ja koko Suomen ensimmäinen vedenpuhdistamo perustettiin Kuninkaankartanonsaarelle vuosina 1876-77 (Herranen 2001). Ennen nykyisen padon rakentamista paikalla on ollut matalampi kivipato ja sitä aiemmin puinen pato (Helsingin kaupunkiympäristölautakunta 2018). Kuninkaankartanonsaaren ja Vanhankaupunginlahden vedenpuhdistuskapasiteetti kävi 1950-luvulla Helsingin

asukasluvun lisääntyessä riittämättömäksi ja uusi vedenpuhdistuslaitos rakennettiin hieman pohjoisemmaksi Vantaanjoelle Pitkäkoskelle vuonna 1959 ja Kuninkaankartanon vedenpuhdistamon toiminta lakkautettiin 1970-luvulla (Herranen 2001).

Pitkän kuormitushistorian takia voidaan siis olettaa, että Vantaanjoen pohjan sedimenteissä tavataan teollisuudesta ja asutuksesta aiheutuneita metalleja, jotka mahdollisesti ovat kumuloituneet Vanhankaupunginkosken patoaltaaseen. Pohjasedimenttien laatu ja määrä ovat oleellisessa asemassa, jos kaupunginvaltuusto päättää padon purkamisesta. Pato mahdollistaa joen kuljettaman irtoaineksen kasautumisen patoaltaan pohjalle ja jos pato puretaan huuhtoutuvat nämä sedimentit edelleen Suomenlahteen asti.

Maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi on säädetty valtioneuvoston PIMA-asetuksen 214/2007 mukaan ja sitä käytetään arvioimaan maaperän pilaantuneisuutta ja puhdistustarvetta (Vepsäläinen et al. 2016). Arviointi perustuu arvioon maaperässä olevien haitallisten aineiden aiheuttamasta vaarasta tai haitasta terveydelle ja ympäristölle eli niin sanottuun riskiarvioon. Asetuksen liitteessä on esitetty yleisesti esiintyvien, maaperän haitallisten aineiden pitoisuuksien kynnys- ja ohjearvot, jotka on määritelty joko ekologisten tai terveysriskien perusteella (Valtioneuvosto 214/2007). Tässä tutkielmassa on tutkittu Taulukossa 1 esitettyjä pilaantuneen maan metalleja.



Taulukko 1. Maaperän haitallisten metallien ja puolimetallien pitoisuuksien luontaiset tausta-arvot, kynnysarvot sekä alempi ja ylempi ohjearvo. Ohjearvot on määritelty joko ekologisten (e) tai terveysriskien (t) perusteella (Valtioneuvosto 214/2007).

Metalli tai puolimetalli	Luontainen pitoisuus <sup>1</sup>	Kynnysarvo	Alempi ohjearvo	Ylempi ohjearvo
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Antimoni Sb	0,02 (0,01-0,2)	2	10(t)	50(e)
Arseeni As	1 (0,1-25)	5	50(e)	100(e)
Kadmium Cd	0,03 (0,01-0,15)	1	10(e)	20(e)
Koboltti Co	8 (1-30)	20	100(e)	250(e)
Kromi Cr	31 (6-170)	100	200(e)	300(e)
Kupari Cu	22 (5-110)	100	150(e)	200(e)
Lyijy Pb	5 (0,1-5)	60	200(t)	750(e)
Nikkeli Ni	17 (3-100)	50	100(e)	150(e)
Sinkki Zn	31 (8-110)	200	250(e)	400(e)
Vanadiini V	38 (10-115)	100	150(e)	250(e)

<sup>1</sup>Moreenin hienoainekseen luontaisen pitoisuuden mediaani ja vaihteluväli kuningasvesiutolla määritettynä. Kohdekohtaisissa tarkasteluissa tulee ottaa huomioon, että erityisesti savissa luontaiset pitoisuudet voivat olla selvästi suurempia kuin moreenista mitatut pitoisuudet.

Terveysriskillä tarkoitetaan ihmisen terveyteen kohdistuvia mahdollisia haittoja, jotka voivat aiheutua altistumisesta haitallisille aineille. Terveysriskien arvioinnissa pääpaino on usein syöpäriskeissä. Ekologisella riskillä taas tarkastellaan haitta-aineiden vaikutuksia laajemmalla perspektiivillä. Vaikutukset voivat esiintyä eri tasoilla vaikutusalueen eliöstössä (Pellinen & al. 2007). Taustapitoisuus tarkoittaa haitallisten aineiden luontaisesti poikkeavia pitoisuuksia maaperässä tai kohonneita pitoisuuksia, joita esiintyy alueen ympäristössä laajalti, mutta eivät ole peräisin kohteessa harjoitetusta toiminnasta (Vepsäläinen et al. 2016). Kynnysarvon pitoisuuden ylittyessä maaperän pilaantuneisuus ja puhdistustarve on arvioitava (Vepsäläinen et al. 2016). Alemman ohjearvon ylittyessä voidaan maaperää pitää pilaantuneena, jos kyseessä ei ole teollisuus-, varasto-, liikenne- tai muu vastaava alue (Valtioneuvosto 214/2007). Ylemmän ohjearvon ylittyessä maaperää voidaan pitää pilaantuneena myös teollisuus-, varasto-, liikenne- tai muulla vastaavalla alueella (Valtioneuvosto 214/2007).

Työn tarkoituksena on tuottaa tutkimustietoa Vanhankaupunginkosken padon purkamisen ympärille liittyvän keskustelun ja päätöksenteon tueksi. Työssä selvitetään Vanhankaupunginkosken patoaltaan sedimenttien geokemiallista koostumusta ja tutkitaan, onko patoaltaaseen kerrostuneissa sedimenteissä PIMA-metallipitoisuuksia, jotka vaikuttavat alueen pilaantuneisuuteen sekä mahdolliseen puhdistustarpeen arvioon. Pilaantuneisuuden arvio perustuu Vanhankaupunginkosken padon yläpuoleisesta altaasta suoritettuihin pohjasedimentin geokemiallisiin tutkimuksiin.

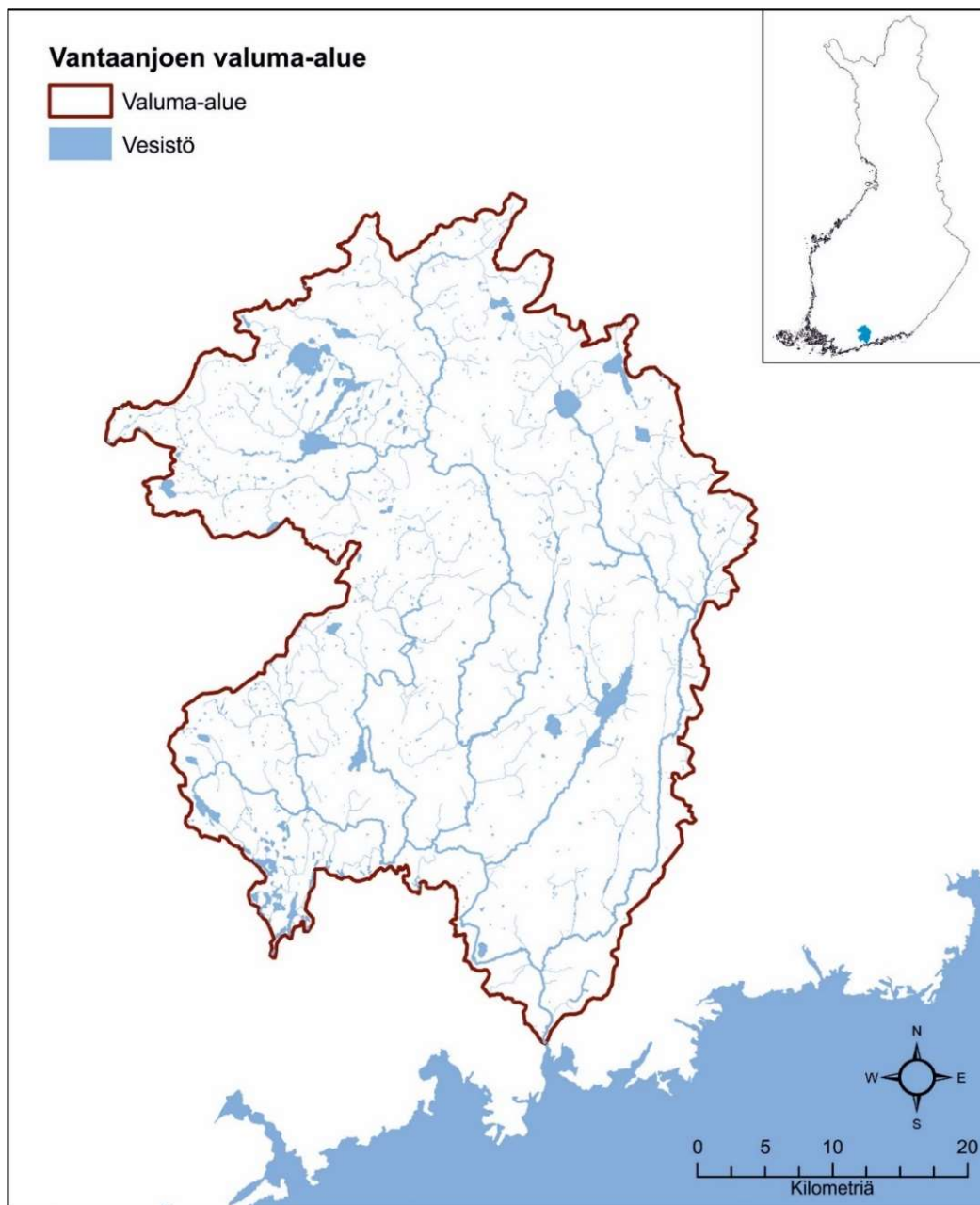
## **2. TUTKIMUSALUE**

### **2.1. Vanhankaupunginkosken patoallas**

Tutkimusalue sijaitsee Vantaanjoen suulla Vanhankaupunginkosken patoaltaassa. Vantaanjoen vesistöalue on yksi Suomen 73 päävaluma-alueesta (SYKE 2014). Valuma-alue sijaitsee Suomen tiheimmin asutulla alueella Etelä-Suomessa Uudellamaalla (Kuva 1). Helsingissä valuma-alueen vedet purkautuvat Vanhankaupunginlahden kautta Itämereen (Kuva 2). Vesistöalue on laajuudeltaan 1 680 km<sup>2</sup> ja jakautuu 14 eri kunnan alueelle. Näissä kunnissa asuu nykyisin viidennes koko Suomen väestöstä (Uudenmaan ELY-keskus 2010). Vantaanjoki on vesistöalueen pääuoma. Se saa alkunsa Hausjärven Lallujärvestä, josta se virtaa 99,1 kilometrin matkan Helsinkiin (Uudenmaan ELY-keskus 2010).

Vantaanjoki jakautuu itäiseen ja läntiseen haaraan Vanhankaupungin kohdalla. Haarojen väliin jää Kuninkaankartanonsaari. Vanhankaupunginkoski sijaitsee Vantaanjoen läntisessä haarassa. Tutkimus on suoritettu joen läntisessä haarassa nykyisin sijaitsevan padon taakse jäävästä patoaltaasta (Kuva 3). Kivinen voimalapato on rakennettu heti

Vanhankaupunginkosken pohjoispuolelle vuonna 1876. Pato on nykyisin museoviraston suojelema valtakunnallisesti merkittävä rakennettu kulttuuriympäristökohde (Museovirasto 2009) ja sen purkaminen on juridisesti monimutkainen kokonaisuus. Vantaanjoen uoma ja Vanhankaupunginlahti kuuluvat myös Natura 2000-verkostoon joessa esiintyvien vuollejokisimpukoiden ja saukkojen takia (Uudenmaan ELY-keskus 2012).



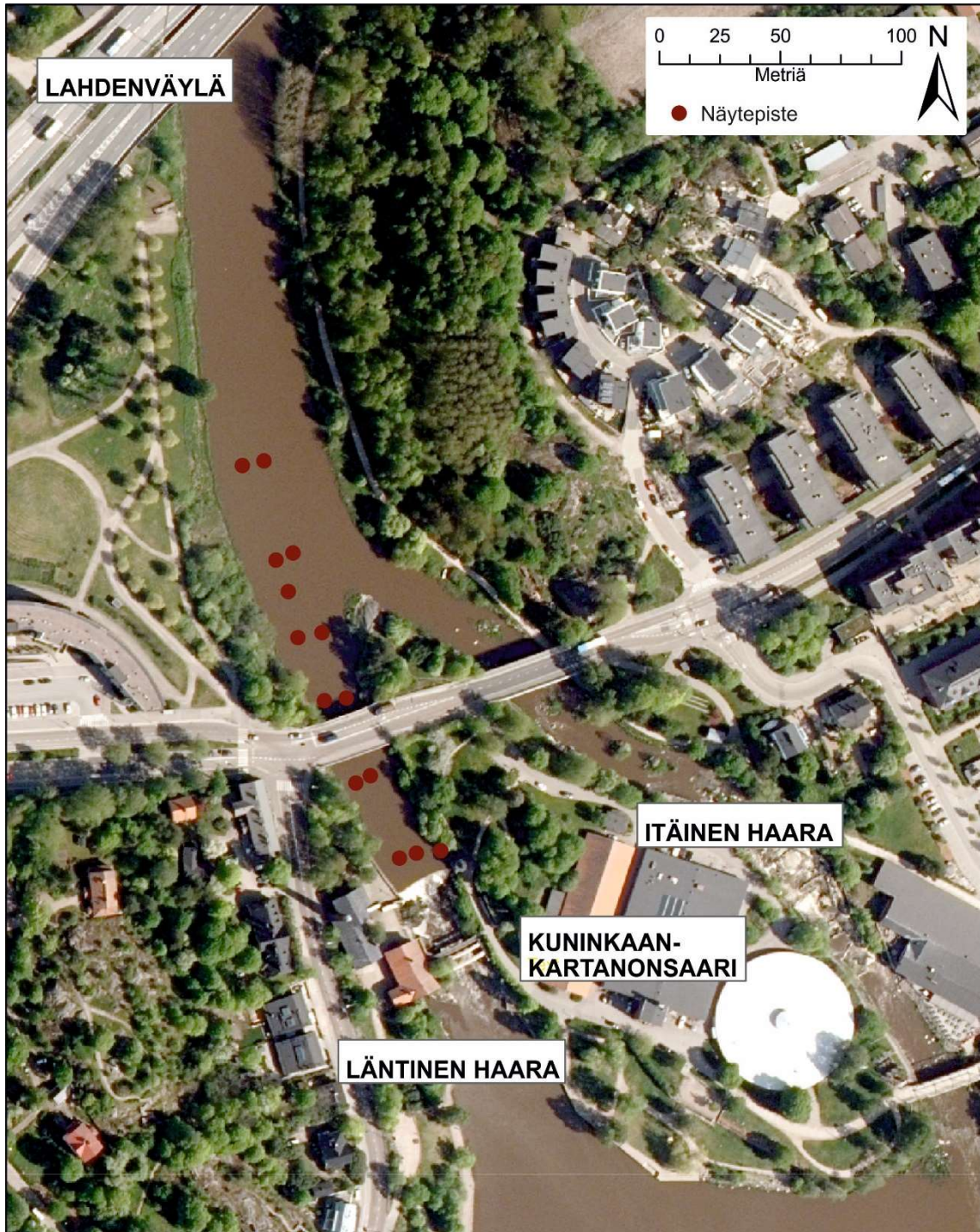
Kuva 1. Vantaanjoen valuma-alue Etelä-Suomessa. Vantaanjoki saa alkunsa Hausjärven Lallujärvestä josta se virtaa 99,1 kilometrin pituudelta Helsinkiin Vanhankaupunginlahteen ja Itämereen. Vesistöalueen pinta-ala on 1680 km<sup>2</sup> ja se sijaitsee Suomen tiheimpään asutulla alueella (Uudenmaan ELY-keskus 2010). Vesialueet ja valuma-alue muokattu SYKE 2020.





Kuva 2. Ortokuva Helsingistä vuodelta 2017. Vasemmalla alhaalla Helsingin keskusta, rautatieasema sekä Töölönlahti. Oikealla alhaalla Kulosaari jonka pohjoispuolella Vanhankaupunginlahti johon Vantaanjoki laskee. Punaisella merkitty tutkimusalueena oleva Vanhankaupunginkosken patoaltaan sijainti Vantaanjoen suulla (Maanmittauslaitos 2016). Ortokuva on muokattu Maanmittauslaitos 2016 mukaan.





Kuva 3. Vantaanjoki haarautuu itäiseen ja läntiseen haaraan juuri ennen laskua Vanhankaupunginlahteen. Tutkimusalue sijoittuu joen läntiseen haaraan, Vanhankaupunginkosken pohjoispuolella olevan padon taakse jäävään patoaltaaseen. Kuvassa Kuninkaankartanonsaari, jonka läpi Viikintie kulkee. Kuvan luoteisnurkassa Lahden moottoritie, joka ylittää Vantaanjoen ja jonka pohjoispuolella kuvan ulkopuolella Koskelan vesilaitos sijaitsee (Maanmittauslaitos 2016). Punaisella merkitty sedimenttinäytteiden sijainnit. Ortokuva on muokattu Maanmittauslaitos 2016 mukaan.

## 2.2. Vantaanjoen valuma-alueen geologia

Vantaanjoen uoma on muodostunut maan paljastuttua meren alta viime jääkauden jälkeen noin 4500 BP. Tällöin Vantaanjoki vielä laski nykyisen Mätäojan kautta. Kaivokselassa se kääntyi itään päin Djupbäckin kanavan kohdalla. Vanhankaupunginlahteen Vantaanjoki on laskenut noin 2200 BP lähtien (Tikkanen & Ruth 2003). Vantaanjoki virtasi tuolloin savipatjojen päällä kaivertaen niitä koko ajan yhä syvemmälle. Djupbäckin kohdalla Vantaan Silvolassa on kalliokynnys, jonka ylittäminen silloiseen lasku-uomaan, Mätäjokeen kävi ajan saatossa yhä vaikeammaksi maan kohotessa ja joen kaivertaessa uomaansa yhä syvemmälle saveen. Lopulta Vantaanjoki löysi uuden, nykyisen itäisen laskukanavansa nykyistä Pitkäkoskea pitkin kulkevasta ruhjevyöhykkeestä (Kauppila 1983).

Vantaanjoen vesistöalue kattaa 1680 km<sup>2</sup>:n laajuisen alueen Etelä-Suomessa Uudellamaalla. Valuma-alueen pääuoma Vantaanjoki saa alkunsa Hausjärven Lallujärvestä, josta se virtaa Vanhankaupunginlahdelle ja laskee siellä Itämereen (Uudenmaan ELY-keskus 2010). Lallujärvi sijaitsee 111 metriä Suomenlahden pintaa korkeammalla. Vantaanjoen keskimääräinen kaltevuus on noin metri kilometriä kohden ja paikalliset korkeusvaihtelut ovat valuma-alueella jopa 20–50 metriä (Uudenmaan liitto 1997). Valuma-alueen korkeimmat kohdat nousevat hiukan yli 150 metriin ja ne sijaitsevat alueen luoteis- ja pohjoisosissa, mutta myös valuma-alueen sisäosissa on yksittäisiä korkeita alueita etenkin ensimmäisellä Salpausselällä (Tikkanen 1991). Vantaanjoen valuma-alue viettää Itämereltä ensimmäisen Salpausselän yli aina toiselle Salpausselälle asti. Alueen maanpinnan muotoihin ovat siten vaikuttaneet kaikki Suomessa tunnetut Itämeren kehitysvaiheet ja siksi alueelle on muodostunut Suomen deglasiatiohistorian huomattavimpia muodostumia (Tikkanen 1991).

Vantaanjoen valuma-alueen kallioperä on muodostunut svekofennisessä orogeniassa 2 miljardia vuotta sitten (Huhma 1986). Poimutuksessa muodostunut vuoristo on sittemmin erodoitunut juureen asti jo prekambriella ajalla paljastaen emäksisiä ja happamia syväkiviä maanpinnalle (Huhma 1986). Valuma-alueen pohjoisosissa on laajahko vulkaniittien, tuffiitin ja amfiboliitin vyöhyke, johon liittyy myös emäksisten gabron ja dioriitin esiintymä (Härme 1960). Alueen keskivaiheilla ja eteläosissa on alueita, joilla hallitsevana kivilajina tavataan gneissia ja kiilleliuskeita. Näiden väliin jäävällä alueella taas esiintyy granodioriitteja sekä mikrokliinigraniitteja (Härme 1960). Valuma-alueella esiintyvät murros- ja siirroslinjat eivät seuraa kivilajivyöhykkeitä, vaan ne ovat osa suurempaa Porkkalanniemeltä Lahteen suuntautuvaa murrosvyöhykettä (Härme 1961). Osa Vantaanjoen päähaarasta noudattelee tarkasti murroslaakson kulkua (Tikkanen 1989).

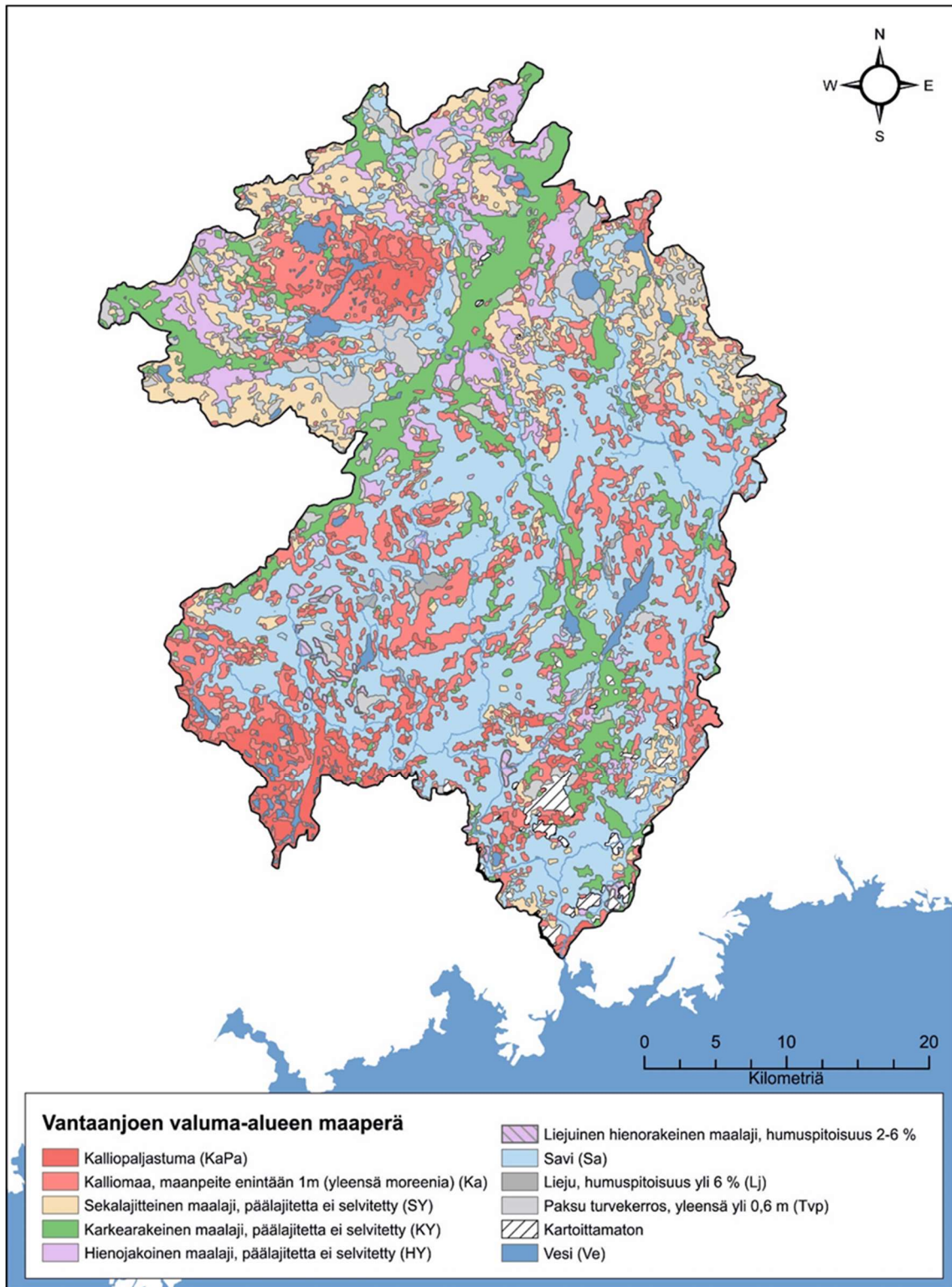
Vantaanjoen valuma-alueella on vähän järviä ja ne ovat pieniä ja matalia. Suurin järvi on Tuusulanjärvi, joka kattaa 6 km<sup>2</sup> alueen ja on keskisyvyydeltään vain 3,1 metriä. Se on myös muodostunut alueen läpi kulkevaan murrosvyöhykkeeseen (Härme 1961). Tuusulanjärveä lukuun ottamatta suurimmat järvet sijaitsevat valuma-alueen latvaosissa. Kallioalueilla järvet ovat niukkaravinteisia ja kirkkaita pikkujärviä, kun taas savikkoalueilla vesistöt ovat reheviä ja sameavetisiä (Uudenmaan liitto 1997).

Valuma-alueen pinta-alasta kallioalueita on 7 %, moreenia 25 %, sora- ja hiekkamuodostumia 20 % ja savi- ja silttikerroksia 39 % (Uudenmaan liitto 1997). Vantaanjoen valuma-alueen maaperä Maanmittauslaitoksen aineiston (2010) mukaan on esitetty Kuvassa 4. Kallioalueet, joilla on vain harvakseltaan irtomaata tai joilta ne puuttuvat kokonaan, sijaitsevat valuma-alueen pohjois- ja luoteisosassa (Tikkanen 1989).

Samalla alueella esiintyy myös paljon moreenimuodostumia kuten drumliineja sekä kumpu- ja reunamoreeneja. Reunamoreeniharjanteita on erityisesti I Salpausselän yhteydessä (Tikkanen 1989). Alueen sora- ja hiekkamuodostumat ovat jäätikköjokien sulamisvesien lajittelemia pitkittäisharjumuodostumia sekä reunamuodostumia, jotka ovat kerrostuneet jäätikön reuna-alueelle. Näistä suurin on I Salpausselkä (Tikkanen 1989 ja 1991).

Merkittävin osa valuma-alueen pinta-alasta koostuu savi- ja silttikerroksista (Uudenmaan liitto 1997). Savikerroksien paksuus voi olla paikoitellen useita kymmeniä metrejä ja ne tasoittavat paikallisia maankamaran muotoja. Tasaisia savikkoja esiintyy erityisesti alueen keski- ja itäosissa. Valuma-alueen jokiuomat ovat muodostuneet pääosin kallioperän murroslaaksoihin, joita savikerrokset tasoittavat (Tikkanen 1989 ja 1991).

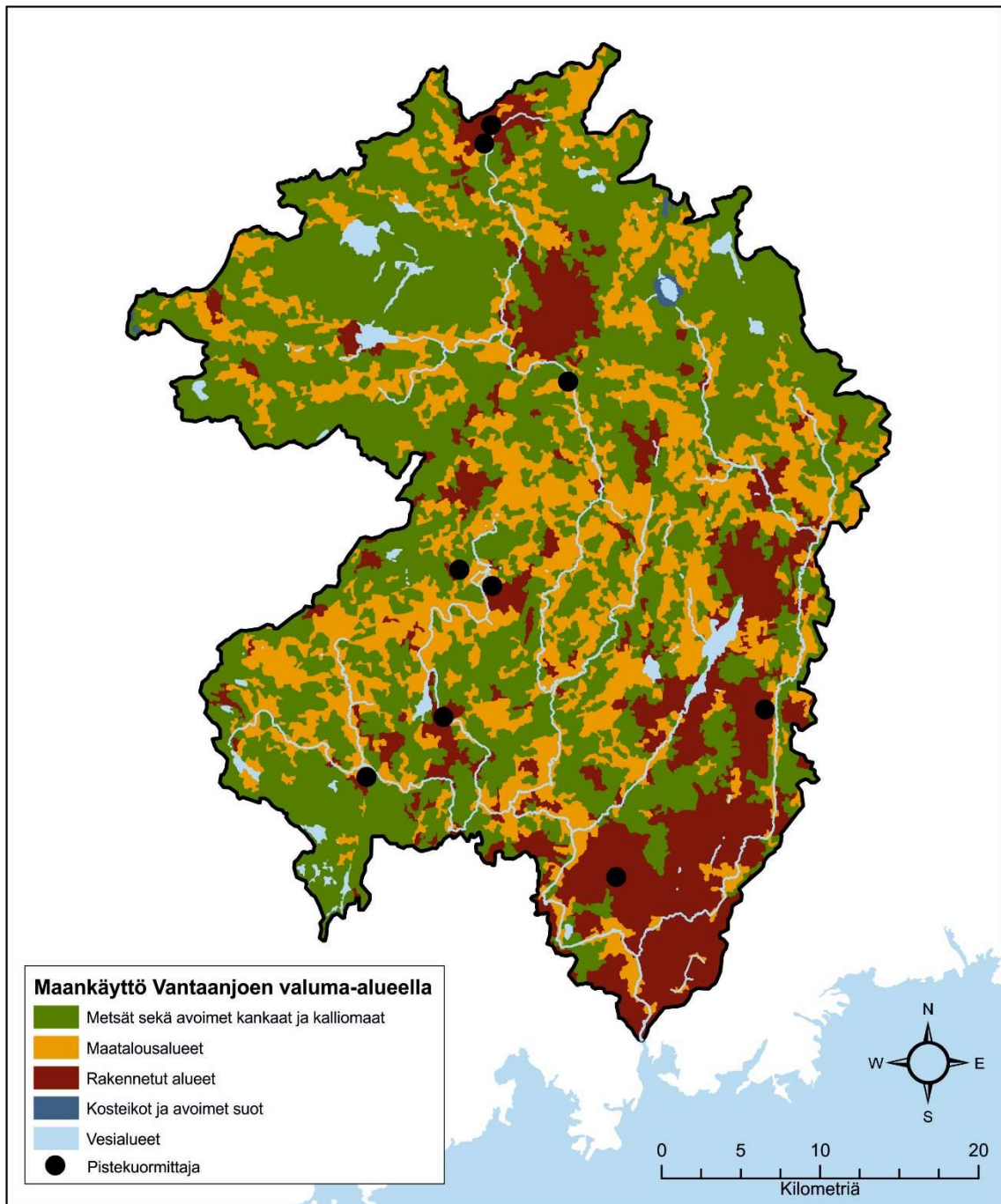




Kuva 4. Vantaanjoen valuma-alueen maaperän koostumus. Vantaanjoki on aikojen saatossa kasannut suuret savikerrostumat uomansa ympärille. Koillis-lounaissuunnassa on havaittavissa alueen läpi kulkeva karkearakeisesta maalajista muodostunut Salpausselkä I sekä siihen liittyvät vastakkaissuuntaiset syöttöharjut. Kartasta nähdään kuinka joet ovat kerrostaneet ympärilleen laajat savesta koostuvat tasangot (Maanmittauslaitos 2010). Vesialueet ja valuma-alue muokattu SYKE 2020.

Suomen ympäristökeskuksen vuodelta 2018 olevan Corine-aineiston mukainen maankäyttö Vantaanjoen valuma-alueella on esitetty Kuvassa 5. Valuma-alueen maankäytöstä 67,2 % koostuu metsistä, avoimista kankaista ja kalliomaista. Maatalousalueita on 19,1 % ja ne sijoittuvat pitkälti jokien ja purojen varsille. Rakennettuja alueita on 12,6 %. Tähän kuuluvat taajamat, teollisuuden ja palveluiden alueet, liikennealueet sekä väljästi rakennetut asuinalueet. Vesialueisiin kuuluu maa-alasta 1,0 % ja kosteikkoja ja soita on vain 0,1 % (SYKE 2018).

Maankohoamisen ja Vantaanjoen mukanaan kuljettaman lietteen myötä alueen rantaviiva on keskiajalta siirtynyt noin 300 metriä merelle päin. 1800-luvun lopulta lähtien alueelle on tuotu lisäksi täyttömaata ja muun muassa Kuninkaankartanonsaaren lounais- ja etelärannat ovat louhintamateriaalin avulla useassa vaiheessa tehtyjä (Heikkinen 1994a).



Kuva 5. Maankäyttömuodot Vantaanjoen valuma-alueella vuonna 2018 Ympäristökeskuksen Corine-aineiston mukaisesti. Karttaan on lisäksi merkitty Vantaanjoen valuma-alueen pistekuormittajat (Vahtera & Männynsalo 2019). Maatalous on keskittynyt vahvasti jokien varsia reunustaville savialueille. Asutus on keskittynyt etelään sekä yksittäisiin ryppäisiin (SYKE 2018). Vesialueet ja valuma-alue muokattu SYKE 2020.

## **2.3. Vantaanjoen valuma-alueen kuormitushistoria**

### *2.3.1. Vantaanjoen valuma-alue*

Vantaanjoen valuma-alueella jokea alettiin valjastaa voimanlähteeksi laajemmassa mittakaavassa 1500-luvulla, kun jokaiseen kylään perustettiin jalkamyllyjä, jotka toimivat pienimissäkin ojissa. Ensimmäisten myllyjen sijaintia ja tarkempaa rakentamisvuotta ei tunneta, mutta niiden voidaan olettaa olleen toiminnassa jo keskiajalla (Kauppila 1983). 1600-luvulle tultaessa tekniikan kehittyessä ratasmyllyt yleistyivät suurimpiin koskiin ja isoimmissa virtauskohdissa niitä saattoi olla jopa useampi. Vähintään kahden myllyn koskia olivat ainakin Nukarinkoski, Myllykoski, Vantaankoski sekä Vanhankaupunginkoski (Kauppila 1983).

1600-luvun loppupuolella sahateollisuus alkoi yleistyä Vantaanjoen varrella ja useampia vesisahoja perustettiin alueelle. Ensimmäiset sahat rakennettiin Nukarinkoskeen ja Kuhakoskeen ja puutavaran kysynnän yhä kasvaessa lisäksi Helsingin pitäjän kirkonkylään, Tolkinkylään, Vanhankaupunkiin, Ruotsinkylään, Hanalaan sekä Kellokoskelle. Sahojen hankinta-alue laajeni yhä entisestään ja kattoi 1700-luvun puolivälissä jo koko Keski-Uudenmaan sekä huomattavan osan eteläisestä Hämeestä. Helsingin noustessa Suomen pääkaupungiksi vuonna 1812 puutavaran kysyntä vakiintui ja takasi taloudelliset edellytykset kehitykselle (Kauppila 1983). Vantaanjoen vesistön merkitys kulkureittinä korostui edelleen. Vesistöalueen ensimmäinen ruukki rakennettiin Kellokoskelle vuonna 1795 ja toiminta laajeni nopeasti pieneksi teollisuusyhteisöksi (Tuusula 2020). Toinen ruukki perustettiin 1830-luvulla Vantaankoskelle (Uusi Vantaankoski 2020). Rautamalmi kuljetettiin ajoittain pidempienkin matkojen takaa, vaikka alueella oli toiminnassa joukko tuottoisia rautamalmikaivoksia kuten Sillbölen kaivosalue (Kauppila 1983).

1900-luvulle tultaessa myös vesivoimaloita perustettiin koskien yhteyteen (Kauppila 1983). Helsingin vesijohtolaitos toi vuonna 1878 Vantaanjoen vesistöalueelle kokonaan uuden käyttömuodon Helsingin kaivojen käydessä riittämättömiksi kasvavan kaupungin tarpeille (Herranen 2001). Raakavettä Vantaanjoessa oli saatavilla riittävästi, mutta joen savisameus sekä odotettua heikompi laatu aiheuttivat huomattavia ongelmia (Herranen 2001). Raakaveden ottoa varten, Vanhankaupunginkosken läntinen suuhaara jouduttiin patoamaan. Myllyjä ja sahaa varten koskessa oli jo entuudestaan patolaitteita, mutta vesijohtolaitoksen pato oli huomattavasti aikaisempia korkeampi ja vaikutti näin vahvasti Vantaanjoen kalakantoihin (Kauppila 1983).

Vuonna 1915 myllyjauhatus lopetettiin Vanhankaupunginkoskessa höyrymyllyjen lisääntyessä. Puutavaran uitto jatkui Vantaanjoessa kuitenkin koko sotien välisen ajan 1950-luvun puoliväliin asti (Herranen 2001). Vantaanjoen viimeinen vesisaha Nukarinkoskessa lopetti toimintansa vuonna 1963. 1950- ja 1960-luvulla myös seudun asukkaiden kosketus vesistöön väheni voimakkaasti (Kauppila 1983). Samoihin aikoihin vesistöä alettiin käyttää enenevässä määrin jäteveden purkupaikkana, mikä aiheutti yhä suurempia ongelmia alueen yhdyskuntien vedenhankinnalle sekä muille käyttötarkoituksille (Kauppila 1983, Herranen 2001).

### *2.3.2. Vanhankaupungin patoaltaan välitön ympäristö*

Helsinki perustettiin vuonna 1550 nykyisen Vanhankaupungin kohdalle ja Kuninkaankartanonsaarelle rakennettiin Kuninkaankartano, josta tuli alueen hallinnollinen keskus. Samalla Vantaanjoen länsihaaran kosken yhteyteen rakennettiin saha, mylly sekä laivaveistämö (Heikkinen 1994c). Kuninkaankartanonsaarelle perustettiin itsenäinen myllytila vuonna 1600- ja 1700-luvun vaihteessa. Se myytiin

verotilaksi vuonna 1711 ja 1/16 osa kosken vesioikeuksista siirtyi Helsingin kaupungille. Länsirannan myllylaitokseen lisättiin vuonna 1830 neljä kiviparia ja uusi puinen mylly rakennettiin edellisen kivisen myllyn eteläpuolelle ja vuonna 1854 kompleksiin lisättiin vielä ryynimylly (Heikkinen 1994b). Oletettavasti laajennustöiden yhteydessä myös rakennettiin puinen myllypato, jota ainakin vuonna 1841 on kuvattu Magnus von Wrightin akvarellissa. Vuonna 1873 myllytila ja 15/16 vesioikeuksista siirtyi Vesilaitososakeyhtiön Neptunin haltuun sen alkaessa rakentaa Helsingin kaupungille vesijohtoa (Heikkinen 1994b).

Vesilaitoksen naapureina oli muutamia pieniä tuotantolaitoksia, joista vanhin oli putouksen länsirannalla jo 1600-luvulla rakennettu mylly. Alun perin myllyjä oli ollut kaksi, mutta toinen mylly purettiin pumppulaitoksen tieltä. Jäljelle jäänyt vesimylly jatkoi toimintaansa aina vuoteen 1915 asti (Helsingin kaupungin arkisto 1872). Vesilaitoksen läheisyydessä sijaitsi myös värjäämö, joka toimintansa veteen aiheuttamista terveydellisistä syistä kuitenkin joutui lopettamaan toimintansa vuonna 1905 (Herranen 2001).

### *2.3.3. Vantaanjoen vesiensuojelun kehitys*

Jo vuonna 1879 vesijohtohallitus kiinnitti huomiota Vantaanjoen varrella sijaitsevien teollisuuslaitosten mahdolliseen jokivettä likaavaan vaikutukseen ja kuvernööri kielsi Vantaanjoen likaamisen sakon uhalla syksyllä 1882 (Fagerlund 1897). Myös puiden uittaminen tuotti ongelmia vesilaitokselle uittorännin johdetun veden vähenemisen takia, jolloin vesi ei enää riittänyt pumppujen pyörittämiseen. Pohjaan uponneiden tukkipuiden mädäntyminen myös pilasi jokiveden laatua ja uittoa alettiin säännöstellä jo vuodesta 1890 lähtien (Herranen 2001). Helsingin kaupungin vesilaitos on tuottanut yhtäjaksoista

tietoa Vantaanjoen vedenlaadusta jo vuodesta 1910 (Vahtera ja Männynsalo 2019). Vantaanjoen jokiveden sähkön johtokyvyn muuttumista on tutkittu vuosina 1910–1960. Sähkönjohtavuuden arvot alkoivat kohota 1930-luvun loppua kohti ja 1960-luvulle tultaessa pitoisuudet olivat kohonneet jo lähes kolminkertaisiksi johtuen asutuksen, teollisuuden sekä maatalouden jätevesistä (VHVSY 1965).

1960-luvun alussa aloitettiin yhteistyö Vantaanjoen suojelemiseksi ja 1980-luvulle tultaessa huomiota alettiin kiinnittää kunnolla myös vesiensuojeluun tarkoituksena taata Vantaanjoen veden laatu sekä määrä. Tämän takia Vantaanjoen vesistön vedenlaatu on parantunut merkittävästi (Vahtera ja Männynsalo 2019). Säännöllistä tarkkailua Vantaanjoen veden laadun suhteen on toteutettu 1970-luvulta lähtien (Kivimäki et al. 2013). Tarkkailu toteutetaan yhteistarkkailuna ja sen perustana on vesistöön jätevesiä johtavien kuormittajien ympäristöluvat, muut vesien johtamisluvat sekä kuntien vesistöseurannat (Vahtera & Männynsalo 2019). Vuonna 1980 tehdyssä Vantaanjoen veden laadun kehityksen arvioinnissa (VHVSY 1980), todettiin laadun pitkällä aikavälillä parantuneen. Viime vuosikymmeninä vesistön tila on jokeen kohdistuvan kuormituksen pienentymisen takia kohentunut ja koko Vantaanjoen ekologinen tila on nyt tyydyttävä (Penttilä ja Ahlman M 2017).

Vuonna 2018 Vantaanjoen vesistöalueella sijaitsi yhdeksän pistekuormittajaa (Taulukko 2), joilla on Vantaanjoen yhteistarkkailuun tarkkailuperusteena olevat luvat. Kaiken kaikkiaan vedenlaadun yhteistarkkailupaikkoja vuonna 2018 oli 43 (Vahtera & Männynsalo 2019). Yhteistarkkailun päätavoite on arvioida jätevesikuormituksen vaikutusta vesistöön, sillä Vantaanjokeen johdetaan käsiteltyjä asumajätevesiä viidestä eri puhdistamosta. Vuonna 2018 johdetun jäteveden määrä oli 31 550 m<sup>3</sup>/d. Näistä 81 %

johdettiin Vantaanjoen yläjuoksulle ja 18 % Vantaanjoen sivujoen Luhtajoen alajuoksulle. Jätevesien osuus jokivedessä Helsingissä ennen Vanhankaupunginlahteen purkautumista vuonna 2018 oli 2,8 % (Vahtera & Männynsalo 2019). Vantaanjoki on hyvin rehevä johtuen Riihimäen jätevesikuormituksesta, jossa korkea fosforipitoisuus ylläpitää rehevyyttä. Vuonna 2018 Vantaanjoen happitilanne oli välttävää tasoa ja kesällä esiintyi jopa muutama ajoittainen happikato. Vähäsateisen kesän takia sähkönjohtavuuden arvo Vantaanjoen vesistössä oli suuri jätevesikuormituksen korostuessa. Riihimäen puhdistamolla tehokas jätteenkäsittely on kuitenkin parantanut Vantaanjoen hygieenistä laatua nykypäivänä (Vahtera & Männynsalo 2019).

Taulukko 2. Vantaanjoen vesistöalueen vuoden 2018 pistekuormittajat, joiden toimiluvat aiheuttavat tarkkailuperusteen yhteistarkkailussa. Nämä ovat vesistöalueen viisi jätevedenpuhdistamoa, jäteaseman puhdistamo, Versowood Oy:n saha, Helsinki-Vantaan lentoasema sekä Keski-Uudenmaan vesiensuojelun liikelaitoskuntayhtymä, joka johtaa Keravanjokeen lisävettä Päijännetunnelista joen vedenlaadun parantamiseksi (Vahtera & Männynsalo 2019).

<b>Vantaanjoen yhteistarkkailun tarkkailuperusteena olevat luvanhaltijat</b>	
<b>Jätevedenpuhdistamot</b>	
Riihimäen Vesi:	Riihimäen jätevedenpuhdistamo
Hyvinkään Vesi:	Kaltevan jätevedenpuhdistamo
Nurmijärven Vesi:	Kirkonkylän jätevedenpuhdistamo
	Klaukkalan jätevedenpuhdistamo
Nurmijärven kunta:	Metsä-Tuomelan jäteaseman puhdistamo
Rinnekot-Säätiö:	Rinnekodin jätevedenpuhdistamo
<b>Muut yhteistarkkailuvelvolliset</b>	
Versowood Oy Riihimäen yksikkö (lupa hule- ja kasteluvesien johtamiseen)	
Keski-Uudenmaan vesiensuojelun liikelaitoskuntayhtymä (lupa lisäveden johtamiseen)	
Finavia Oy; Helsinki-Vantaan lentoasema	

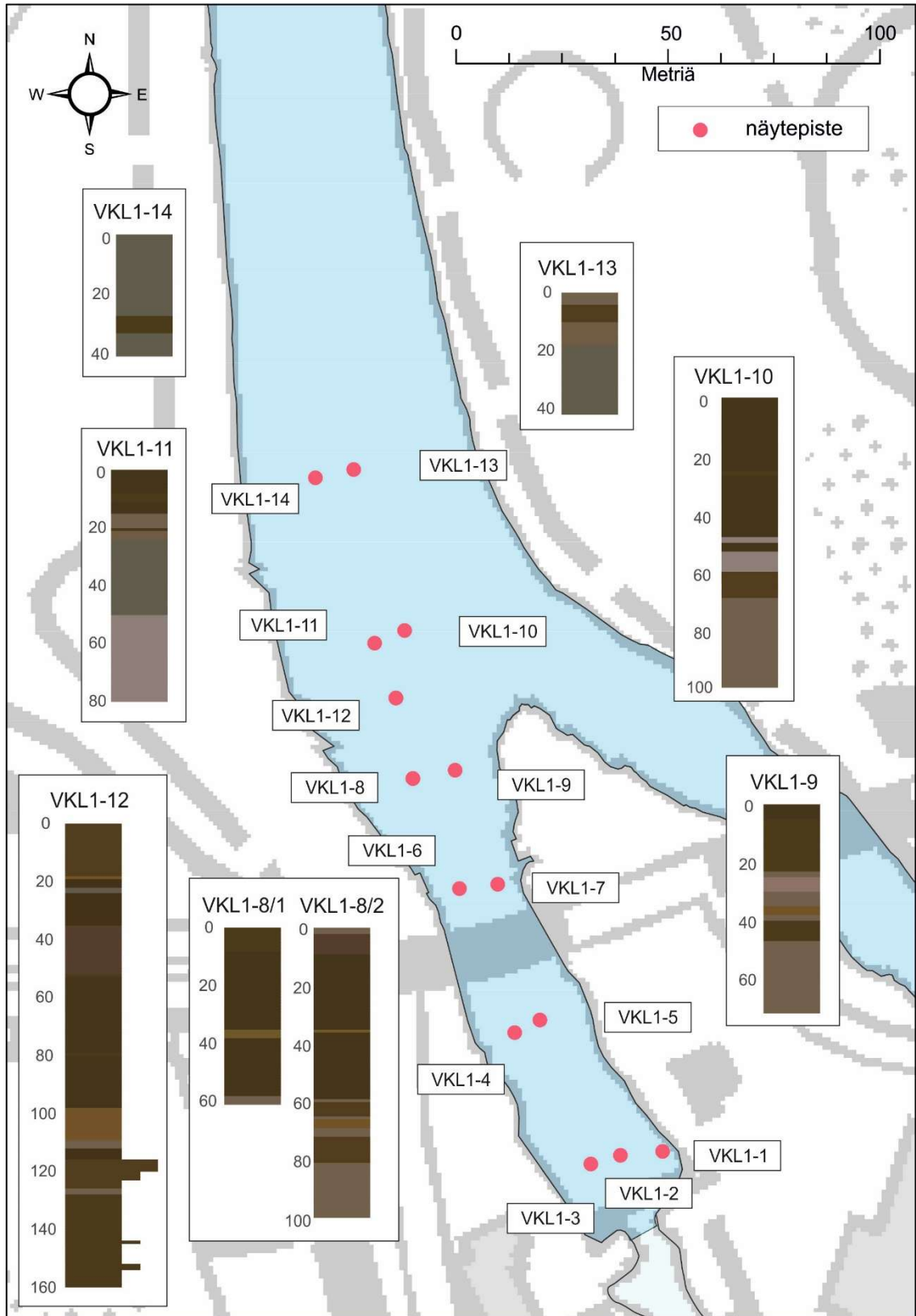


### 3. AINEISTO

Tutkimuksen aineistona on käytetty Vanhankaupunginlahden patoaltaasta ja heti sen yläjuoksulta Vantaanjoelta kerättyjä pohjasedimenttinäytteitä. Sedimenttinäytteet kerättiin 10.2.2017 sekä 13.2.2017 venäläisellä suokairalla Vantaanjoen jäältä. Näytepisteet on merkitty Kuvan 6 karttaan. Pohjasedimenttejä kairattiin 14 näytepisteessä, joista seitsemään oli kerrostunut pohjasedimenttiä. Sedimenttiä saatiin näytepisteistä VKL1-8, VKL1-9, VKL1-10, VKL1-11, VKL1-12, VKL1-13 ja VKL1-14 (Taulukko 3). Kahden näytepisteen kohdalla (VKL1-8 ja VKL1-12) pohjasedimentin paksuus oli yli kairaan mahtuvan metrin paksuinen. Paksuin sedimenttisarja (1,95 m) saatiin näytepisteestä VKL1-12, joka on analysoitu kahden senttimetrin välein. Muut pohjasedimenttisarjat on analysoitu harvemmallalla näytevälillä.

Taulukko 3. Näytepisteiden sijainti, veden syvyys sekä sedimenttisarjan paksuus. Näytepisteestä VKL1-8 otettiin kaksi pohjasedimenttisarjaa ja pisteestä VKL1-12 kolme pohjasedimenttisarjaa eri syvyyksiltä pohjasedimenttiä.

Näytepiste	X-koordinaatti	Y-koordinaatti	Veden syvyys m	Näytesyvyys m
VKL1-1	0388133	6677244	1,45 m	-
VKL1-2	0388123	6677243	3,45 m	-
VKL1-3	0388116	6677241	4,00 m	-
VKL1-4	0388098	6677272	3,00 m	-
VKL1-5	0388104	6677275	3,84 m	3,84 – 4,00
VKL1-6	0388085	6677306	2,30 m	-
VKL1-7	0388094	6677307	-	-
VKL1-8/1	0388074	6677332	3,92 m	3,93 - 4,50
VKL1-8/2	0388074	6677332	3,92 m	3,92 - 4,92
VKL1-9	0388084	6677334	3,78 m	4,10 - 4,78
VKL1-10	0388072	6677367	alle 3,9 m	3,90 - 4,90
VKL1-12/1	0388070	6677351	3,30 m	3,50 - 4,50
VKL1-12/2	0388070	6677351	3,30 m	3,30 - 4,00
VKL1-12/3	0388070	6677351	3,30 m	4,25 - 5,25
VKL1-13	0388060	6677405	3,55 m	3,55 - 4,00
VKL1-14	0388051	6677403	2,30 m	2,30 - 2,73

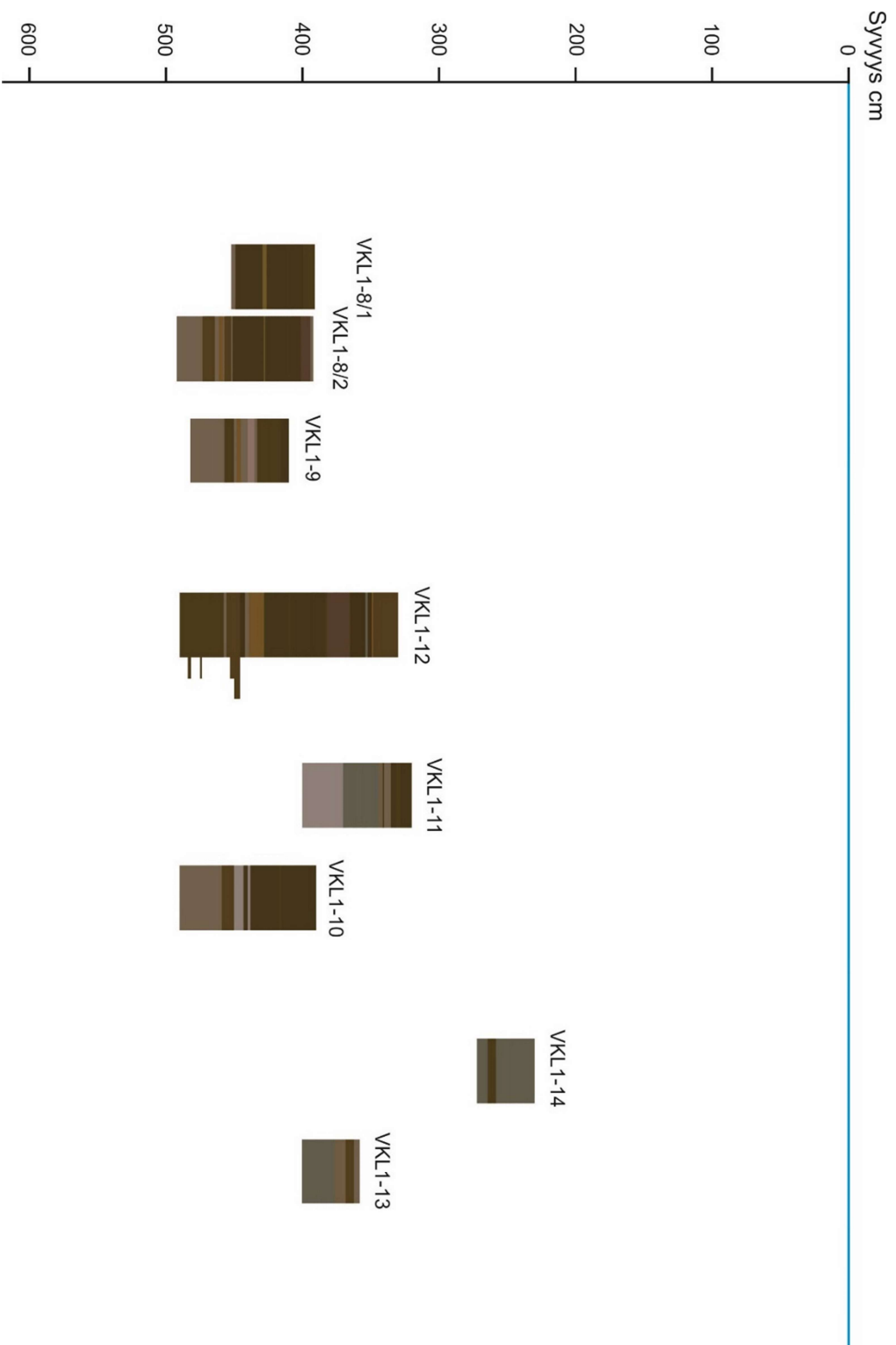


Kuva 6. Näytepisteet Vanhankaupunginkosken patoaltaassa. Ensimmäisistä seitsemästä näytepisteestä ei saatu pohjasedimenttinäytettä, sillä joen pohja oli huuhtoutunutta eroosiopohjaa. Näytepisteistä otettiin tarvittaessa useampi sedimenttisarja, jotta saatiin koko pohjasedimentin paksuuden kattava näyte. Pohjasedimenttisarja VKL1-12 on esitetty kuvassa yhtenäisenä sedimenttisarjana, joka korreloitiin Munsellin väriarvojen avulla määriteltujen litologisten yksikköjen avulla. Näytepisteestä VKL1-8 saatuja sedimenttisarjoja ei korreloitu, vaan ne on esitetty kuvassa yksittäisinä sedimenttisarjoina.

#### 4. TUTKIMUSMENETELMÄT

Sedimenttisarjoista tutkittiin niissä mahdollisesti esiintyvien pilaantuneen maan metallien pitoisuuksia. Pitoisuudet mitattiin induktiivisesti kytketyllä plasmamassaspektrometrilla. Pohjasedimenttisarjat pakattiin kentällä muovikelmussa säilytyskouruihin, joissa ne kuljetettiin Helsingin yliopistolle myöhempiä analyysia varten. Koska näytteistä tutkittiin metalleja, pohjasedimenttinäytteet siistittiin laboratoriossa muovisilla välineillä kairan mahdollisesti aiheuttaman metallikontaminaation välttämiseksi.

Tuoreista sedimenttisarjoista kuvattiin litologia ja ne luokiteltiin Munsellin väriarvon mukaisesti. Sedimenttisarjoista kirjattiin paksuus, sedimentin laatu, silmämääräinen orgaanisen aineksen määrä, raekoko sekä Munsellin väritaulukon avulla sedimenttikerroksen väritys (Kuva 7). Tarkemmat näytepistekohtaiset havainnot löytyvät Liitteestä 1. Kuvattujen tietojen avulla sarjoista VKL1-12/1, VKL1-12/2 sekä VKL1-12/3 otetut osittain rinnakkaiset sedimenttisarjat korreloitiin yhtenäiseksi jatkuvaksi pohjasedimenttisarjaksi.



Kuva 7. Sedimenttisarjat Munsellin väriarvojen mukaan kuvattuina. Kuvassa on y-akselilla syvyys, jolta kyseinen sedimenttisarja on otettu. Kuvan x-akselilla on sedimenttisarjojen relativinen sijainti etelästä pohjoiseen. Kuva ei kuitenkaan havainnollista näytepisteiden todellista etäisyyttä toisiinsa eikä myöskään sijaintia itä-länsisuunnassa.

## 4.1. Induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometrianalyysi

### 4.1.1. Induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometria

ICP-MS eli induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometria on analyysitapa, jolla voidaan määrittää tarkkoja hivenpitoisuuksia näytteistä. Näyte pumpataan peristalttisella pumpulla, yleensä nestemäisessä muodossa tasaisella nopeudella sumuttimeen, missä se muutetaan argonkaasun kanssa hienoksi aerosoliksi. Pienet aerosolihiukkaset erotellaan isommista pisaroista sumutuskammiossa, josta ne poistuvat poistoputkea ja kulkeutuvat näytteensyöttäjän kautta plasmasoihdulle (Thomas 2013).

Plasma ionisoi höyryn ja muodostaa määritettävistä aineista positiivisesti varautuneita ioneja. Kartiot sieppaavat ionivirran ja ionilinssien avulla siitä erotetaan fotonit ja sähköisesti neutraalit komponentit. Törmäyskammio poistaa molekyylien aiheuttamat häiriöt ja massa-analysaattori erottelee ionivirrasta määritettävät komponentit, joiden aiheuttama detektorivaste mitataan (Thomas 2013). Tuntemattoman näytteen määrittäminen tehtiin ulkoisella kalibraatiolla ICP-MS kalibraatioliuosten avulla.

### 4.1.2. Pohjasedimenttinäytteiden esikäsittely ICP-MS-analyysiin

Pohjasedimenttisarjoista otettiin muoviveitsellä pienet määrät näytettä minigrip-pusseihin märkäpoltoa varten. Pääsarjasta VKL1-12 otettiin sedimenttinäytteet vähintään kahden senttimetrin välein, mutta kuitenkin niin että jokaisesta litologisesta kerroksesta saatiin näyte. Jotkut näytteet otettiin siis tiheämmin, jos litologinen yksikkö oli ohuempi kuin 2 cm. Sedimenttisarjasta VKL1-12 ei otettu sedimenttinäytteitä yli 160 cm syvyydestä, sillä sedimenttiaineksen joukossa tavattiin niillä syvyyksillä myös orgaanista ainesta. Tällöin analyysia ei voida suorittaa. Sedimenttisarjasta VKL1-12 otettiin yhteensä 56 analysoitavaa näytettä. Näytteiden tarkat tiedot ja painot on ilmoitettu

Liitteessä 2. Muista sedimenttisarjoista analysoitavia näytteitä otettiin harvemmin kuin 2 cm välein, mutta kuitenkin jokaisesta litologisesta kerroksesta. Näistä sarjoista valmistettiin yhteensä 57 näytettä, joiden tarkemmat tiedot on ilmoitettu Liitteessä 3.

Kaikki 113 näytettä vakuumikylmäkuivattiin. Vakuumikylmäkuivaajana käytettiin Scanvac-kuivaajaa. Kuivaus suoritettiin -54 °C lämpötilassa ja alle 6 mbar paineessa. Näytteet olivat kuivaajassa kaksi vuorokautta. Jokaista näytettä punnittiin vakuumikylmäkuivauksen jälkeen noin 0,25 g märkäpolttoa varten. Näiden näytteiden tarkat massat on annettu Liitteissä 2 ja 3. Osasta näytteitä valmistettiin myös rinnakkainen näyte laadunvalvonnan takia. Nämä on erotettu toisistaan A ja B kirjaimin. Liitteissä 2 ja 3 on kyseiseltä syvyydeltä ilmoitettu aina näytteen A massa.

#### *4.1.3. ICP-MS-analyysi*

Näytteiden märkäpoltossa käytettiin mikroaaltoerottelumetodia 3051A, joka soveltuu sedimentin, liejun, maa-aineksen ja öljyn uuttamiseen. Sen käyttö perustuu perinteiseen lämmitykseen mikroaaltokentässä suljetussa astiassa väkevän typpihapon  $\text{HNO}_3$  kanssa tai vaihtoehtoisesti typpihapon  $\text{HNO}_3$  ja suolahapon  $\text{HCl}$  kanssa. Näytteet kaadettiin kukin omaan 75 millilitran teflon-putkeen, joista jokaiseen lisättiin 10 ml väkevää typpihappoa  $\text{HNO}_3$ . Märkäpoltto suoritettiin CEM Mars 5 nimisellä mikroaaltouunilla ohjelmalla EPA 3051 25 40 Xpress. Ohjelman loppulämpötila on 175 C° ja pitoaika 30 min. Kyseiseen uuniin mahtui kerrallaan yhteensä 40 teflonputkea ja siksi polttoja suoritettiin yhteensä neljä kappaletta. Jokaisessa märkäpoltossa oli näytteiden lisäksi kaksi nollanäytettä sekä kaksi vertailunäytettä. Vertailunäytteet olivat HR-1 Y2 sekä WQB-1. Näiden lisäksi jokaisessa poltossa oli kahdesta näytteestä myös edellä mainittu rinnakkainen näyte. Märkäpolttometodin tarkoituksena ei ole saavuttaa näytteen

täydellistä uuttoa, joten erotellun analyytin konsentraatiot eivät välttämättä vastaa näytteen täydellistä koostumusta.

Märkäpolton jälkeen uuttamalla saatu liuos laimennettiin koeputkiin 10 millilitran tilavuuteen suhteessa 1/20, jotta niiden jatkokäsittely ICP-MS -laitteella Agilent 7800 oli mahdollista. Ennen metallien pitoisuuksien mahdollisen tarkkaa määrittämistä ICP-MS-laitteella, piti näytteistä ajaa semikvantitatiivinen analyysi, jonka avulla pystytään määrittelemään metallien keskimääräisiä pitoisuuksia näytteissä. Pitoisuudet määritettiin alkuaineista pilaantuneen maan metalleille antimoni Sb, arseeni As, elohopea Hg, kadmium Cd, koboltti Co, kromi Cr, kupari Cu, lyijy Pb, nikkeli Ni, sinkki Zn ja vanadiini Vn Näiden lisäksi mitattiin barium Ba, fosfori P, mangaani Mn, molybdeeni Mo, rauta Fe, rikki S, seleeni Se, tina Sn ja uraani U. Semikvantitatiivisella analyysillä saatujen pitoisuuksien perusteella jokaiselle tutkittavalle alkuaineelle määritettiin kalibraatioalue, joka kattaisi ICP-MS-analyysin lopulliset tulokset. Kalibraatioliuokset valmistettiin laimentamalla eri alkuaineiden 1 000 ppm kantaliuoksista standardit, joita käytettiin varsinaisessa ICP-MS ajossa. Käytetyt standardit ja niiden pitoisuudet on esitetty Taulukossa 4. ICP-MS-analyysin suoritti FT Juhani Virkanen Helsingin yliopiston geologian ja maantieteen laitoksen laboratoriossa. Analyysi suoritettiin Agilent 7800 ICP-MS-laitteella.

Taulukko 4. Lopullisessa ICP-MS ajossa käytetyt kalibraatioliuokset sekä niiden pitoisuudet ppm. Nollastandardin lisäksi standardeja oli kuusi lukuun ottamatta fosforia, rikkiä ja rautaa, joilla standardeja tarvittiin seitsemän.

Metalli	Yksikkö	St 0	St 1	St 2	St 3	St 4	St 5	St 6	St 7
Sb	ppm	0	0,001	0,01	0,1	1,0	10	100	
Cd	ppm	0	0,001	0,01	0,1	1,0	10	100	
Se	ppm	0	0,001	0,01	0,1	1,0	10	100	
Sn	ppm	0	0,001	0,01	0,1	1,0	10	100	
As	ppm	0	0,005	0,05	0,5	5,0	50	500	
Co	ppm	0	0,005	0,05	0,5	5,0	50	500	
Ni	ppm	0	0,005	0,05	0,5	5,0	50	500	
V	ppm	0	0,005	0,05	0,5	5,0	50	500	
U	ppm	0	0,005	0,05	0,5	5,0	50	500	
Cu	ppm	0	0,005	0,05	0,5	5,0	50	500	
Ba	ppm	0	0,005	0,05	0,5	5,0	50	500	
Cr	ppm	0	0,005	0,05	0,5	5,0	50	500	
Pb	ppm	0	0,05	0,5	5,0	50	500	5 000	
Zn	ppm	0	0,05	0,5	5,0	50	500	5 000	
Mn	ppm	0	0,05	0,5	5,0	50	500	5 000	
P	ppm	0	0,05	0,5	5,0	50	500	5 000	50 000
S	ppm	0	0,05	0,5	5,0	50	500	5 000	50 000
Fe	ppm	0	0,05	0,5	5,0	50	500	5 000	50 000

#### 4.1.4. Laadunvalvonta

ICP-MS-analyysin onnistumista seurattiin laadunvalvonnan avulla. Analyysissa oli käytössä kaksi vertailunäytettä, HR-1 Y2 (jokisedimentti) sekä WQB-1 (järvisedimentti). Molempien vertailunäytteiden alkuainepitoisuudet on ennalta varmistettu ja niille on ilmoitettu vaihteluväli, jonka sisälle mitatut arvot pitäisi tuloksen oikeellisuuden määrittämiseksi osua. Analyysin onnistumisesta kertoo myös vertailunäytteiden tulosten keskeinen systemaattisuus. Vertailunäytteiden lisäksi analyysissa mitattiin tyhjiä nollanäytteitä kahdeksan kappaletta, joiden avulla voidaan analysoida mittaushäiriöiden ja epäpuhtauksien määrää analyysissa.



Analyysissa mitattiin molempia vertailunäytteitä neljä kappaletta. Vertailunäytteet oli sijoitettu tasaisesti analyysin alku-, keski- ja loppuvaiheille. Vertailunäytteiden ilmoitetut raja-arvot sekä ICP-MS-analyysissa saadut arvot on esitetty näytteen HR-1 Y2 osalta Taulukossa 5 ja näytteen WQB-1 osalta Taulukossa 6. Lisäksi mittaustuloksille on laskettu poikkeama, keskihajonta sekä vaihtelukerroin. Poikkeama kertoo analyysissa mitattujen tulosten keskiarvon prosentuaalisen poikkeaman etukäteen ilmoitetusta vertailunäytteen todellisesta arvosta. Keskihajonta kertoo toistotarkkuudesta eli kuinka paljon mitatut tulokset poikkeavat saatujen mittaustulosten keskiarvosta. Vaihtelukerroin puolestaan ilmaisee eri suuruusluokkaa olevien arvojen vertailukelpoisuutta. Se ilmoitetaan prosentteina ja se lasketaan keskihajonnan ja keskiarvon suhteena.

Taulukko 5. Vertailunäytteen HR-1 arvot sekä ICP-MS-analyysissa mitatut vertailunäytteiden arvot. Taulukossa on lihavoitu arvot, joiden saantoprosentti on huonompi kuin 70 %.

Aine	HR-1 ppm	HR-1 (1) ppm	HR-1 (2) ppm	HR-1 (3) ppm	HR-1 (4) ppm	Poikkeama %	Keski- hajonta	Vaihtelu- kerroin %
P	1268	1260	1270	1230	1320	+0,16	37,42	2,9
V	59,6	<b>30,8</b>	<b>27,2</b>	<b>32,6</b>	<b>34,3</b>	-47,6	3,04	9,7
Cr	122	111	109	110	119	-7,99	4,57	4,1
Mn	511	437	429	432	478	-13,1	22,91	5,2
Fe	28289	22944,9	21977,8	22818,5	24800,5	-18,2	1190	5,1
Co	10,5	9,4	9,2	9,1	10	-10,2	0,41	4,3
Ni	36,0	33,7	32,7	32,3	35,2	-7,01	1,29	3,9
Cu	81,2	68,8	68,1	66,3	73	-15,0	2,84	4,1
Zn	1136	1080	1090	1070	1180	-2,73	50,1	4,6
As	5,95	5,8	5,7	5,7	6,2	-1,85	0,25	4,3
Se	0,64	<b>2,7</b>	<b>2,6</b>	<b>2,6</b>	<b>2,9</b>	+322	0,13	4,9
Cd	3,83	4	4,1	3,8	4	+3,92	0,10	2,5
Sn	9,12	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	<b>0,6</b>	-93,8	0,10	17,9
Sb	1,00	<b>0,0085</b>	<b>0,0093</b>	<b>0,0080</b>	<b>0,0068</b>	-99,2	0,0010	12,5
Ba	193	<b>134</b>	<b>133</b>	136	136	-30,2	1,50	1,1
Pb	134	145	148	138	145	+7,46	4,24	2,9
U	1,08	0,9	0,8	0,8	0,8	-24,9	0,05	6,1

Alle 70 % saantoprosentin ulkopuolelle vertailunäytteellä HR-1 Y2 jäivät vanadiini, seleeni, tina, antimoni sekä barium. Poikkeama on todella suuri seleenillä sekä tinalla, antimonilla sekä vanadiinilla. Lisäksi raudalla, kuparilla, uraanilla, mangaanilla sekä bariumilla on yli 10 % poikkeama. Vaihtelukerroin on kuitenkin suuri vain vanadiinilla, tinalla ja antimonilla. Varsinaisessa analyysissä mitattuja aineita näistä olivat vain vanadiini ja antimoni. Voidaan siis todeta, että vertailunäytteen HR-1 Y2 suhteen toistotarkkuus (accuracy) on hyvä, mutta tarkkuus (precision) voisi olla parempi.

Taulukko 6. Vertailunäytteen WQB-1 raja-arvot sekä ICP-MS-analyysissä mitatut vertailunäytteiden arvot. Taulukossa on kursivoitu arvot, jotka menevät annettujen raja-arvojen ulkopuolelle.

Aine	WQB-1 ppm	WQB-1 (1) ppm	WQB-1 (2) ppm	WQB-1 (3) ppm	WQB-1 (4) ppm	Poikkeama %	Keski-hajonta	Vaihtelukerroin %
V	46,0 +/- 34,6	39,40	37,20	61,90	44,20	-0,7	11,20	24,5
Cr	46,7 +/- 12,6	45,90	43,30	<b>60,00</b>	47,60	+5,4	7,41	15,1
Mn	2240 +/- 416	2240,00	2200,00	2320,00	2250,00	+0,6	49,92	2,2
Fe	4,31 +/- 1,02	3,96	3,82	4,33	4,00	-6,6	0,22	5,4
Co	16,4 +/- 3,4	16,40	15,80	16,70	16,10	-0,9	0,39	2,4
Ni	57,8 +/- 9,8	57,30	55,10	57,50	55,70	-2,4	1,18	2,1
Cu	74,4 +/- 12,6	69,80	66,80	69,70	67,70	-7,9	1,49	2,2
Zn	261 +/- 51	246,00	235,00	247,00	240,00	-7,3	5,60	2,3
As	20,3 +/- 5,6	19,80	19,00	20,90	19,80	-2,1	0,78	3,9
Se	1,21 +/- 0,79	<b>3,61</b>	<b>3,27</b>	<b>3,96</b>	<b>3,95</b>	+205,6	0,33	8,9
Cd	1,72 +/- 0,40	1,87	1,81	1,87	1,88	+8,0	0,03	1,7
Ba	260 +/- 55	299,00	288,00	<b>337,00</b>	298,00	+17,5	21,58	7,1
Pb	79,0 +/- 9,3	84,30	82,00	83,70	82,10	+5,1	1,15	1,4
U	3,04 +/- 0,98	2,51	2,48	2,63	2,70	-15,1	0,10	4,0

Annettujen raja-arvojen ulkopuolelle vertailunäytteellä WQB-1 jää ainoastaan seleeni sekä yksi mittaustulos kromilla sekä bariumilla. Poikkeama on seleenin kohdalla todella suuri ja merkittävä myös bariumin ja uraanin kohdalla. Varsinaisessa analyysissä ei kuitenkaan mitattu näitä aineita ollenkaan. Vaihtelukerroin on kuitenkin suuri vain vanadiinilla ja kromilla. Voidaan siis todeta, että vertailunäytteen WQB-1 suhteen toistotarkkuus (accuracy) ja tarkkuus (precision) ovat molemmat todella hyviä.

#### **4.2. Tilastollinen analyysi**

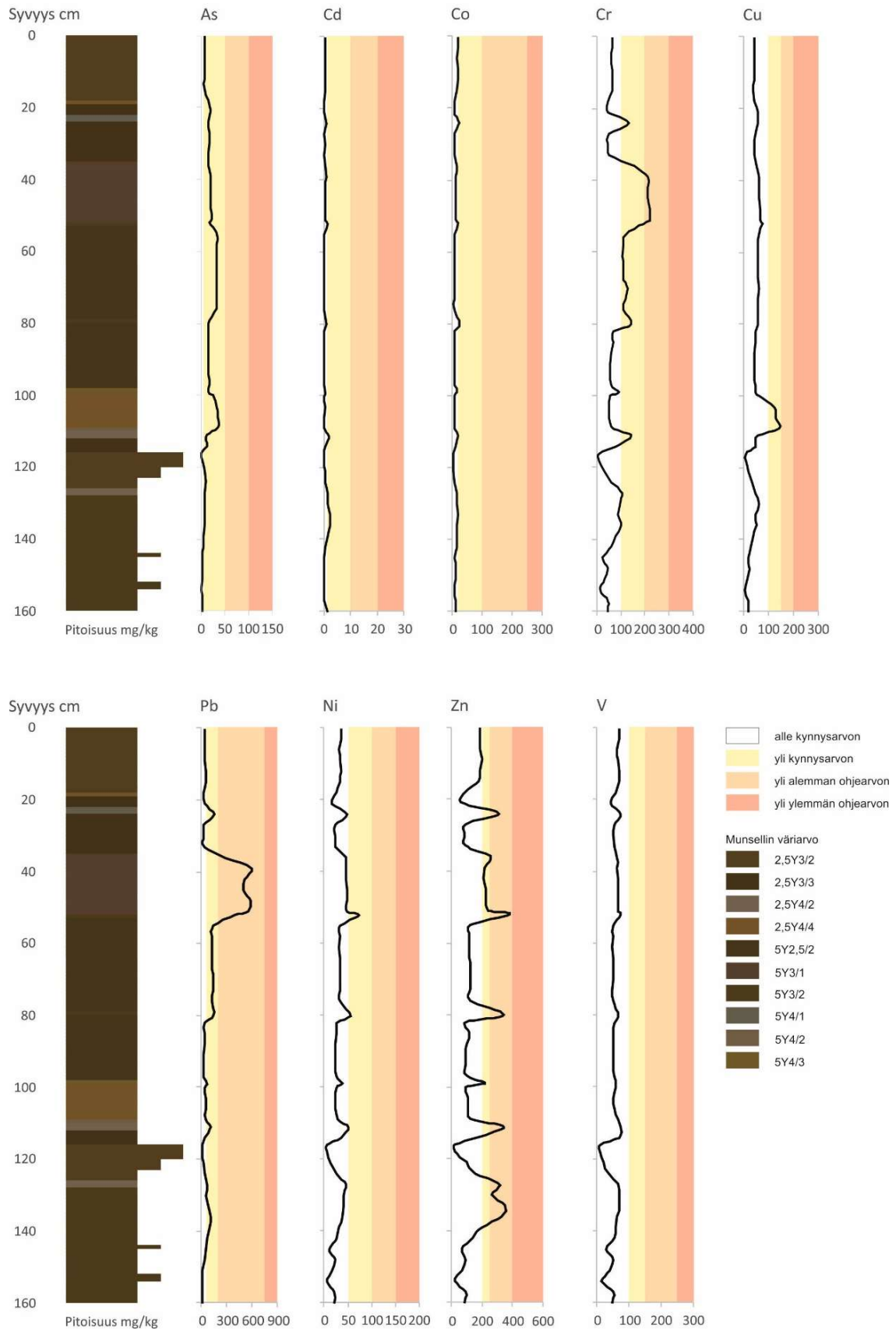
Metallipitoisuudet ristiin korreloitiin ja laskettiin korrelaatioiden p-arvot. Havainnoista luotiin JMP ® Pro 14.3.0 ohjelmalla hierarkinen erotteluanalyysi käyttäen Wardin metodia. Metodien ryhmittely perustuu standardoitujen muuttujien neliösummien etäisyyksiin. Klusteroinnin tarkoituksena on ryhmitellä tulokset pienempiin ryhmiin niin, että jokainen ryhmä koostuu mahdollisimman samankaltaisista tekijöistä. Menetelmässä klusterointi etenee sarjana, jossa  $n$  kappaletta tekijöitä yhdistetään kahdeksi ryhmäksi. Nämä ryhmät ryhmitellään edelleen ryhmäksi ja lopulta jäljellä on vain yksi ryhmä, johon kuuluvat kaikki  $n$  kappaletta tekijöitä (Ward 1963).

## **5. TULOKSET**

Padolta yläjuoksulle päin edetessä, ensimmäisten seitsemän näytepisteen kohdalta ei löytynyt ollenkaan pohjasedimenttiä, vaan alue oli huuhtoutunutta eroosiopohjaa lukuun ottamatta näytettä VKL1-5, jossa havaittiin hieman lajittunutta karkeaa hiekkaa neljän senttimetrin matkalla. Näytepisteissä VKL1-1, VKL1-2, VKL1-3, VKL1-4, VKL1-6 ja VKL1-7 kaira osui kiviin tai soraan.

### **5.1. ICP-MS-analyysin tulokset sedimenttisarjasta VKL1-12**

Mitatut metallipitoisuudet sedimenttisarjasta VKL1-12 on esitetty Kuvassa 8 ja Liitteessä 4. Valtaosa mitatuista metallipitoisuuksista oli luontaisen taustapitoisuuden rajoissa ja vain pieniä kynnysarvojen ylityksiä havaittiin. Poikkeuksena kuitenkin arseeni, jonka pitoisuudet ovat luontaisesti kohonneet Etelä-Suomen kallioperän takia. Kromilla, lyijyllä ja sinkillä tavattiin kynnysarvon ylitysten lisäksi alemman ohjearvon ylityksiä. Antimonin ja vanadiinin mitatut arvot eivät ylittäneet kynnysarvoja minkään näytteen kohdalla (Kuva 8).



Kuva 8 Sedimenttikuvaus Munsellin väriarvoilla ja ICP-MS-analyysissä mitatut metallipitoisuudet pohjasedimenttisarjasta VKL1-12. PIMA-metallien kynnysarvojen ja alemman sekä ylemmän ohjearvojen raja-arvot on esitetty kuvaajissa. Antimonista ei ole tehty kuvaajaa, sillä pitoisuudet olivat niin alhaiset.

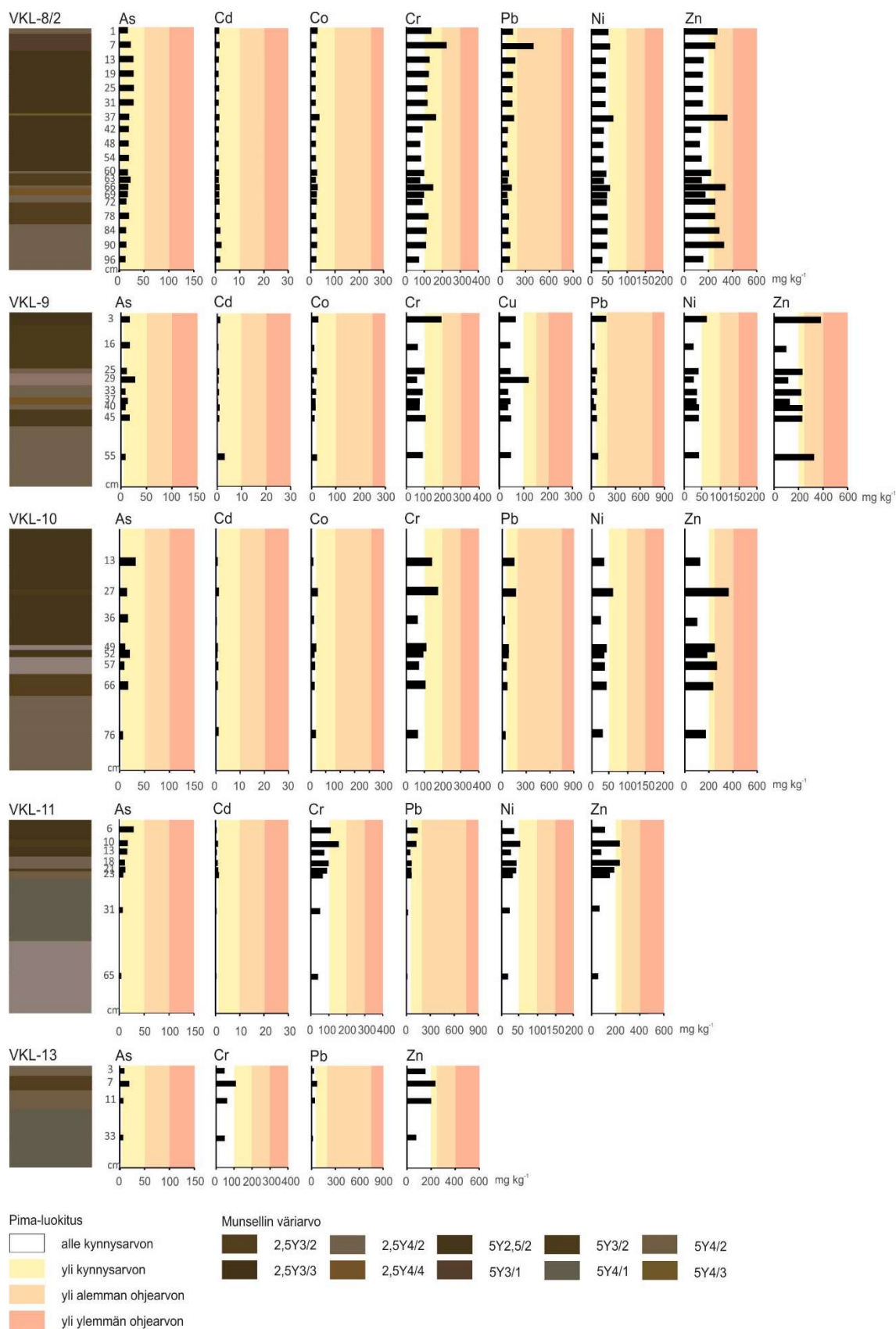
Arseenin kynnysarvo  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi mitatuista 56 näytteestä 48 näytteen kohdalla. Korkein mitattu pitoisuus oli  $34,77 \text{ mg kg}^{-1}$ . Helsinki kuitenkin kuuluu Etelä-Suomen arseeniprovinssiin, jossa arseenin pitoisuudet ylittävät luontaisesti arseenille asetetun kynnysarvon. Helsingissä arseenin kynnysarvona voidaanakin käyttää  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tarvainen et al. 2013). Tämän arvon ylitti arseenilla 35 näytettä. Kadmiumin kynnysarvo  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi kahdeksan näytteen kohdalla. Kaikki ylitykset olivat kuitenkin hyvin pieniä. Korkein mitattu pitoisuus oli  $2,415 \text{ mg kg}^{-1}$ . Myös koboltin ylitykset olivat hyvin pieniä ja koboltin kynnysarvo  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi vain yhden näytteen kohdalla. Tämä pitoisuus oli  $24,42 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kuparilla kynnysarvo  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi kolmella näytteellä. Näistä korkein oli  $140,61 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nikkelin kynnysarvo  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi myös kolmella näytteellä ollen korkeimmillaan  $71,58 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kromin kynnysarvo  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi 15 näytteellä. Samoin alempi ohjearvo  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi viidellä näytteellä. Korkein mitattu pitoisuus oli  $222,07 \text{ mg kg}^{-1}$ . Lyijyn kynnysarvo  $60 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi 17 näytteellä ja alempi ohjearvo  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi seitsemällä näytteellä. Korkein mitattu pitoisuus oli  $595,63 \text{ mg kg}^{-1}$ . Sinkin kynnysarvo  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi kuudella näytteellä. Alempi ohjearvo  $250 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi yhdeksällä näytteellä. Korkein mitattu sinkin pitoisuus oli  $377,41 \text{ mg kg}^{-1}$ . Ylemmän ohjearvon ylityksiä ei havaittu minkään metallin kohdalla.

ICP-MS-analyysissa mitatut metallien pitoisuudet on esitetty pohjasedimenttisarjasta VKL1-12 tehdyn Munsellin kuvauksen kanssa rinnakkain Kuvassa 8. Kuvaajasta on jätetty pois antimoni, sillä sen mitatut pitoisuudet olivat niin alhaiset, ettei havainnollistaminen ollut mahdollista. Kuvaajasta nähdään, että kohonneet pitoisuudet esiintyvät monella metallilla samalla syvyydellä. Samoin kuvaajasta nähdään, että kohonneita pitoisuuksia ei havaita syvyyksillä, joilla pohjasedimenttiaines on karkeampaa.

## 5.2. ICP-MS-analyysin tulokset muista sedimenttisarjoista

Toisin kuin sedimenttisarjassa VKL1-12, muista sedimenttisarjoista valmistettiin ICP-MS-analyysiin vain yksi näyte jokaisesta Munsellin väriarvon mukaisesta sedimenttikerroksesta eikä muutaman sentin välein kuten pääsedimenttisarjasta VKL1-12. Poikkeuksena kuitenkin sedimenttisarja VKL1-8/2, josta paksummista kerroksista otettiin useampi näyte. Myös näissä sedimenttisarjoissa valtaosa mitatuista arvoista oli luontaisen taustapitoisuuden rajoissa arseenia lukuunottamatta. Sarjan VKL1-12 tavoin muissakin sarjoissa havaittiin alemman ohjearvon ylityksiä kromilla, lyijyllä sekä sinkillä. Antimonilla ja vanadiinilla ei näissäkään näytteissä havaittu yhtäkään kynnysarvon ylitystä. Pohjasedimenttinäytteellä VKL1-14 kaikki mitatut tulokset olivat luontaisen taustapitoisuuden rajoissa. Kuvassa 9 on esitetty sedimenttisarjat VKL1-8/2, VKL1-9, VKL1-10, VKL1-11 ja VKL1-13 Munsellin väriarvon mukaan luokiteltuna sekä sedimenttikerroksista otettujen näytteiden syvyydet ja ICP-MS-analyysissa mitatuttujen näytteiden tulokset PIMA-luokitukseen perustuvilla metallien arvoilla. Kuvaajissa on esitetty sedimenttisarjoista vain ne metallit, joilla havaittiin kynnys- tai ohjearvojen ylityksiä.

Helsinki kuuluu Etelä-Suomen arseeniprovinssiin, jossa arseenin pitoisuudet ylittävät luontaisesti arseenille asetetun kynnysarvon. Helsingissä arseenin kynnysarvona voidaankin käyttää  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tarvainen et al. 2013). Tämän arvon alle arseenilla sarjassa VKL1-8/2 jäi viisi tulosta 19 mitatusta näytteestä.



Kuva 9. ICP-MS-analyysin tulokset pohjasedimenttisarjojen VKL1-8/2, VKL1-9, VKL1-10, VKL1-11 sekä VKL1-13 osalta. Kuvaajissa on esitetty vain metallit, joilla havaittiin kynnsarvon tai alemman ohjearvon ylityksiä. Ylempi ohjearvo ei ylittynyt minkään näytteen kohdalla.



Sarjassa VKL1-9  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  arvon ylitti yhdeksästä näytteestä kuusi ja sarjassa VKL1-10 yhdeksästä näytteestä viisi. Sarjassa VKL1-11 arseenin pitoisuus  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi neljällä näytteellä 11 näytteestä ja VKL1-13 näytteen kohdalla viidestä mittauksesta yhdellä. Ainoastaan sarjassa VKL1-14 ei havaittu yhtäkään arseenin pitoisuuden  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  ylitystä mistään neljästä mitatusta tuloksesta. Kadmiumin kynnysarvo  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi pohjasedimenttisarjassa VKL1-8/2 kolmen näytteen kohdalla ja sarjoissa VKL1-9, VKL1-10 ja VKL1-11 yhdellä näytteellä. Koboltin kynnysarvo  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi sarjoissa VKL1-8/2, VKL1-9 ja VKL1-10 yhdessä näytteessä. Samoin nikkelillä havaittiin yksi kynnysarvon  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  ylitys sarjoissa VKL1-8/2, VKL1-9, VKL1-10 ja VKL1-11. Kupari kynnysarvo  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi kaikista pohjasedimenttinäytteistä vain kerran sarjassa VKL1-9.

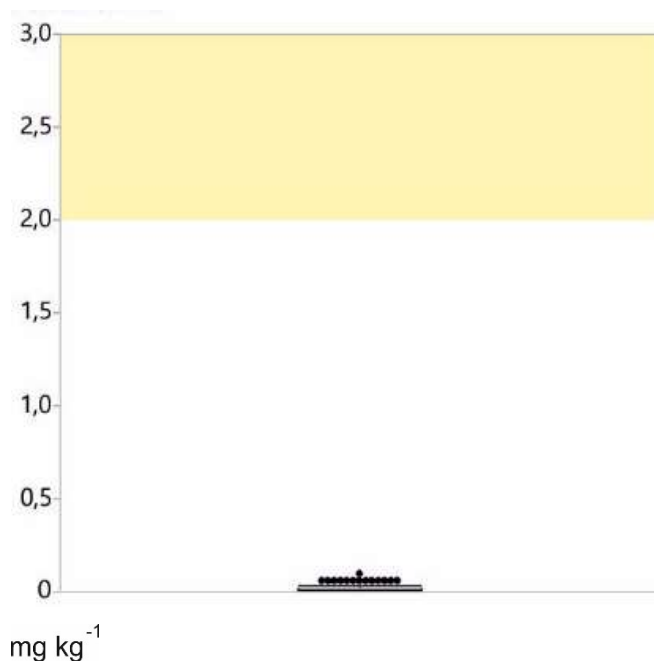
Kromilla ja lyijyllä havaittiin kaikista näytteistä yksi alemman ohjearvon  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  ylitys samasta näytteestä sedimenttisarjassa VKL1-8/2. Kromin kynnysarvon  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  ylityksiä oli sarjassa VKL1-8/2 kahdeksan, VKL1-9 kolme, VKL1-10 neljä, VKL1-11 kaksi ja sarjassa VKL1-13 yksi. Lyijyn kynnysarvon  $60 \text{ mg kg}^{-1}$  ylityksiä oli sarjassa VKL1-8/2 kymmenen, VKL1-9 kolme, VKL1-10 viisi, VKL1-11 kaksi ja sarjassa VKL1-13 yksi. Sinkin kynnysarvo  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi pohjasedimenttisarjassa VKL1-8/2 viisi, VKL1-9 neljä, VKL1-10 kolme ja sarjassa VKL1-11 ja VKL1-13 yhden kerran. Alempi ohjearvo  $250 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi sedimenttisarjassa VKL1-8/2 neljä kertaa ja sarjoissa VKL1-9, VKL1-10 ja VKL1-11 kaksi kertaa. Ylemmän ohjearvon ylityksiä ei havaittu minkään metallin kohdalla.

### 5.3. PIMA-metallien pitoisuudet

ICP-MS-analyysissä mitattiin 120 näytettä, joista laadunvalvonnan takia rinnakkaisia näytteitä oli 7. Ilman rinnakkaisia mittaustuloksia näytteitä oli yhteensä 113. ICP-MS-analyysin laatikkokuvaajissa on käytetty rinnakkaisten näytteiden keskiarvoa.

#### 5.3.1. Antimoni

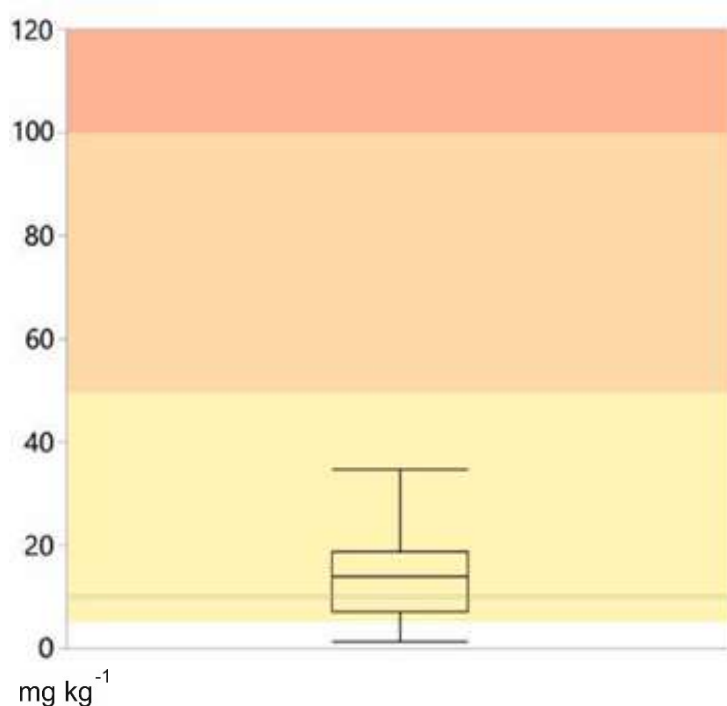
Antimonin luontaisen pitoisuuden mediaani moreenin hienoaineksessa kuningasvesiuutolla määritettynä on 0,02 mg kg<sup>-1</sup> vaihteluvälin ollessa 0,01-0,2 mg kg<sup>-1</sup>. Kynnysarvo on 2 mg kg<sup>-1</sup>, alempi ohjearvo 10 mg kg<sup>-1</sup> sekä ylempi ohjearvo 50 mg kg<sup>-1</sup> (Valtioneuvosto 214/2007). ICP-MS-analyysin 113 näytteestä korkein mitattu pitoisuus oli 0,075 mg kg<sup>-1</sup> ja alhaisin 0,002 mg kg<sup>-1</sup>. Yksikään pitoisuus ei ylittänyt kynnysarvoa vaan kaikki pitoisuudet olivat luontaisen taustapitoisuuden rajoissa (Kuva 10).



Kuva 10. Antimonin kynnysarvo sekä alempi ja ylempi ohjearvo sekä antimonin mitatut pitoisuudet ICP-MS-analyysillä.

### 5.3.2. Arseeni

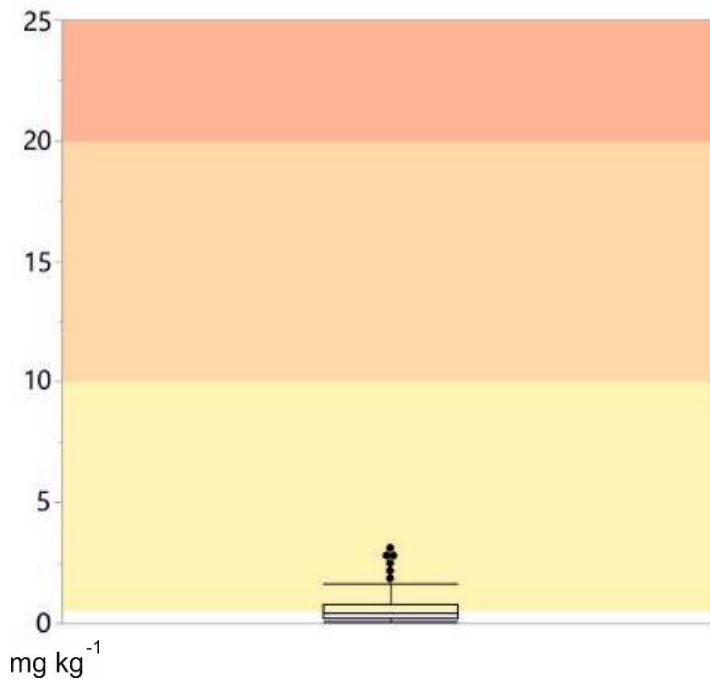
Arseenin luontaisen pitoisuuden mediaani moreenin hienoaineksessa kuningasvesiuutolla määritettynä on  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  vaihteluvälin ollessa  $0,1\text{--}25 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo on  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ , alempi ohjearvo  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  sekä ylempi ohjearvo  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (Valtioneuvosto 214/2007). ICP-MS-analyysin 113 näytteestä korkein mitattu pitoisuus oli  $34,77 \text{ mg kg}^{-1}$  ja alhaisin  $1,30 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo ylittyi 93 näytteen kohdalla. Ohjearvojen ylityksiä ei havaittu (Kuva 11). Helsinki kuitenkin kuuluu Etelä-Suomen arseeniprovinssiin ja täällä arseenin taustapitoisuus on luontaisesti koholla. Arseenin kynnysarvona voidaan siksi pitää pitoisuutta  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tarvainen et al. 2013). Tämän arvon ylitti mitatuista näytteistä vain 68 näytettä.



Kuva 11. Arseenin kynnysarvo sekä alempi ja ylempi ohjearvo sekä arseenin mitatut pitoisuudet ICP-MS-analyysissa. Arseenin taustapitoisuus on Helsingissä luontaisesti koholla, mistä johtuen arseenin kynnysarvona voidaan pitää  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tarvainen et al. 2013). Tämä on myös piirretty kuvaajaan.

### 5.3.3. *Kadmium*

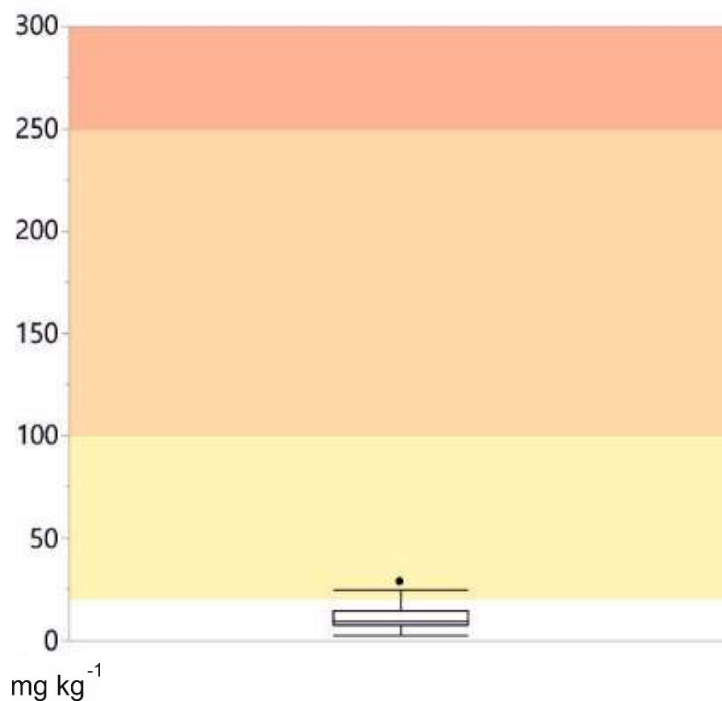
Kadmiumin luontaisen pitoisuuden mediaani moreenin hienoaineksessa kuningasvesiuutolla määritettynä on  $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$  vaihteluvälin ollessa  $0,01\text{-}0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo on  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , alempi ohjearvo  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  sekä ylempi ohjearvo  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  (Valtioneuvosto 214/2007). ICP-MS-analyysin 113 näytteestä korkein mitattu pitoisuus oli  $2,883 \text{ mg kg}^{-1}$  ja alhaisin  $0,055 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo ylittyi 14 näytteen kohdalla. Ohjearvojen ylityksiä ei havaittu (Kuva 12).



Kuva 12. Kadmiumin kynnysarvo sekä alempi ja ylempi ohjearvo sekä kadmiumin mitatut pitoisuudet ICP-MS-analyysissa.

#### 5.3.4. Koboltti

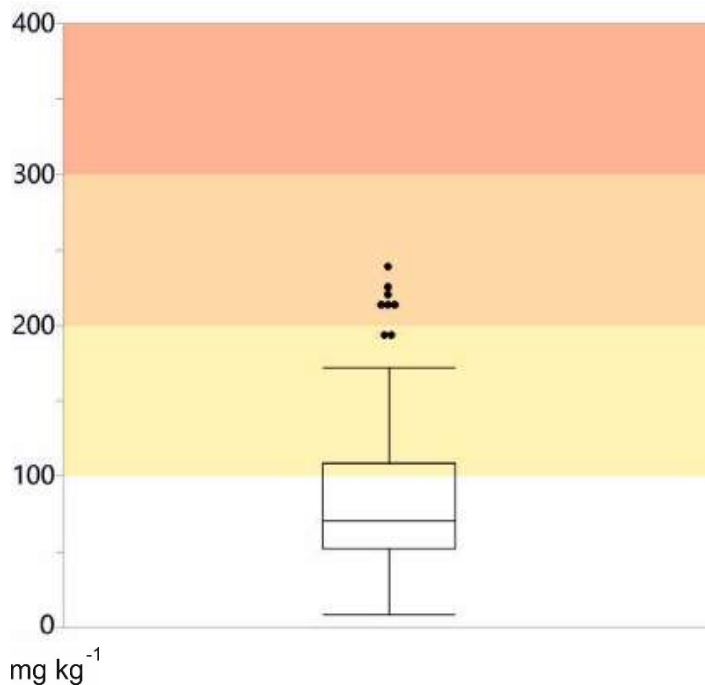
Koboltin luontaisen pitoisuuden mediaani moreenin hienoaineksessa kuningasvesiuutolla määritettynä on  $8 \text{ mg kg}^{-1}$  vaihteluvälin ollessa  $1\text{--}30 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo on  $20 \text{ mg kg}^{-1}$ , alempi ohjearvo  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  sekä ylempi ohjearvo  $250 \text{ mg kg}^{-1}$  (Valtioneuvosto 214/2007). ICP-MS-analyysin 113 näytteestä korkein mitattu pitoisuus oli  $28,83 \text{ mg kg}^{-1}$  ja alhaisin  $2,49 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo ylittyi viiden näytteen kohdalla. Ohjearvojen ylityksiä ei havaittu (Kuva 13).



Kuva 13. Koboltin kynnysarvo sekä alempi ja ylempi ohjearvo sekä koboltin mitatut pitoisuudet ICP-MS-analyysissa.

### 5.3.5. Kromi

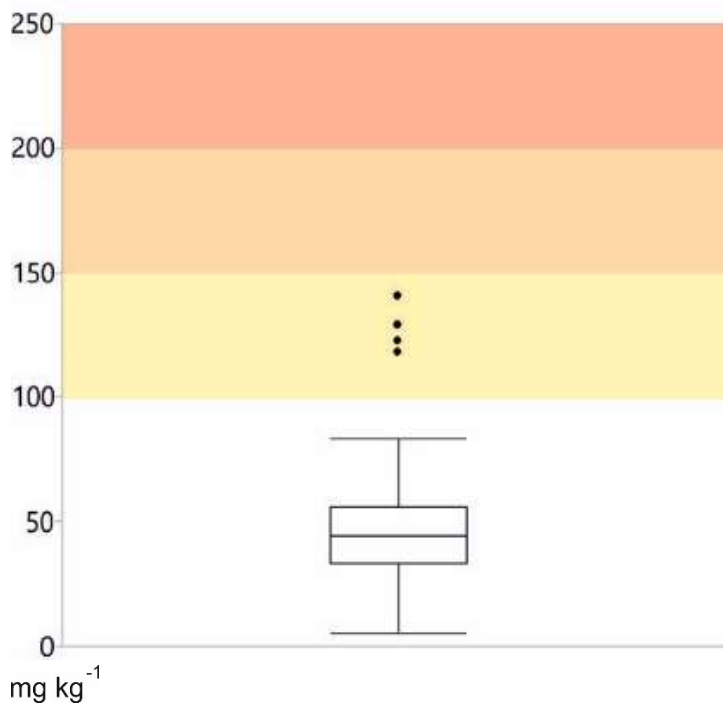
Kromin luontaisen pitoisuuden mediaani moreenin hienoaineksessa kuningasvesiuutolla määritettynä on  $31 \text{ mg kg}^{-1}$  vaihteluvälin ollessa  $6\text{--}170 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo on  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , alempi ohjearvo  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  sekä ylempi ohjearvo  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  (Valtioneuvosto 214/2007). ICP-MS-analyysin 113 näytteestä korkein mitattu pitoisuus oli  $238,72 \text{ mg kg}^{-1}$  ja alhaisin  $8,62 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo ylittyi 33 näytteen kohdalla. Alempi ohjearvo ylittyi kuuden näytteen kohdalla. Ylemmän ohjearvojen ylityksiä ei havaittu (Kuva 14).



Kuva 14. Kromin kynnysarvo sekä alempi ja ylempi ohjearvo sekä kromin mitatut pitoisuudet ICP-MS-analyysissa.

### 5.3.6. Kupari

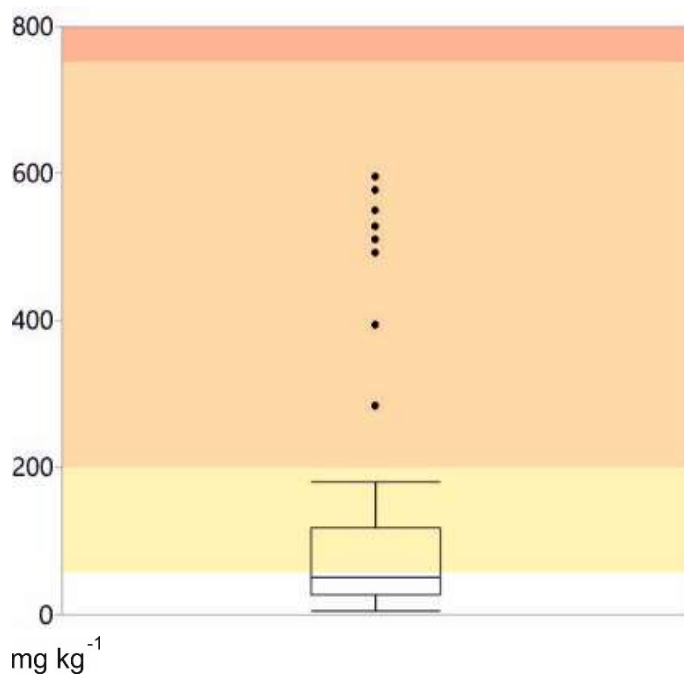
Kuparin luontaisen pitoisuuden mediaani moreenin hienoaineksessa kuningasvesiuutolla määritettynä on  $22 \text{ mg kg}^{-1}$  vaihteluvälin ollessa  $5\text{--}110 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo on  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , alempi ohjearvo  $150 \text{ mg kg}^{-1}$  sekä ylempi ohjearvo  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  (Valtioneuvosto 214/2007). ICP-MS-analyysin 113 näytteestä korkein mitattu pitoisuus oli  $140,61 \text{ mg kg}^{-1}$  ja alhaisin  $5,16 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo ylittyi neljän näytteen kohdalla. Ohjearvojen ylityksiä ei havaittu (Kuva 15).



Kuva 15. Kuparin kynnysarvo sekä alempi ja ylempi ohjearvo sekä kuparin mitatut pitoisuudet ICP-MS-analyysissa.

### 5.3.7. Lyijy

Lyijyn luontaisen pitoisuuden mediaani moreenin hienoaineksessa kuningasvesiuutolla määritettynä on  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  vaihteluvälin ollessa  $0,1\text{--}5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo on  $60 \text{ mg kg}^{-1}$ , alempi ohjearvo  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  sekä ylempi ohjearvo  $750 \text{ mg kg}^{-1}$  (Valtioneuvosto 214/2007). ICP-MS-analyysin 113 näytteestä korkein mitattu pitoisuus oli  $595,63 \text{ mg kg}^{-1}$  ja alhaisin  $4,83 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo ylittyi 37 näytteen kohdalla. Alempi ohjearvo ylittyi kahdeksan näytteen kohdalla. Ylemmän ohjearvojen ylityksiä ei havaittu (Kuva 16).

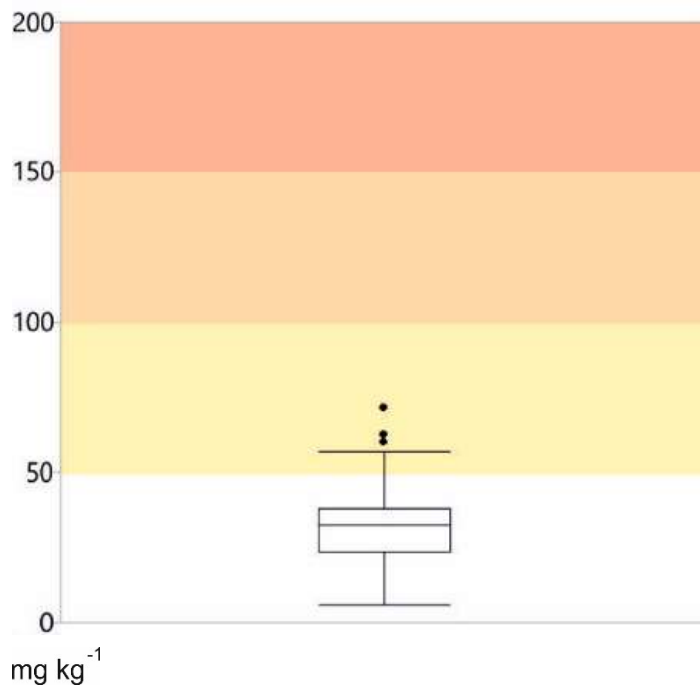


Kuva 16. Lyijyn kynnysarvo sekä alempi ja ylempi ohjearvo sekä lyijyn mitatut pitoisuudet ICP-MS-analyysissa.



### 5.3.8. Nikkeli

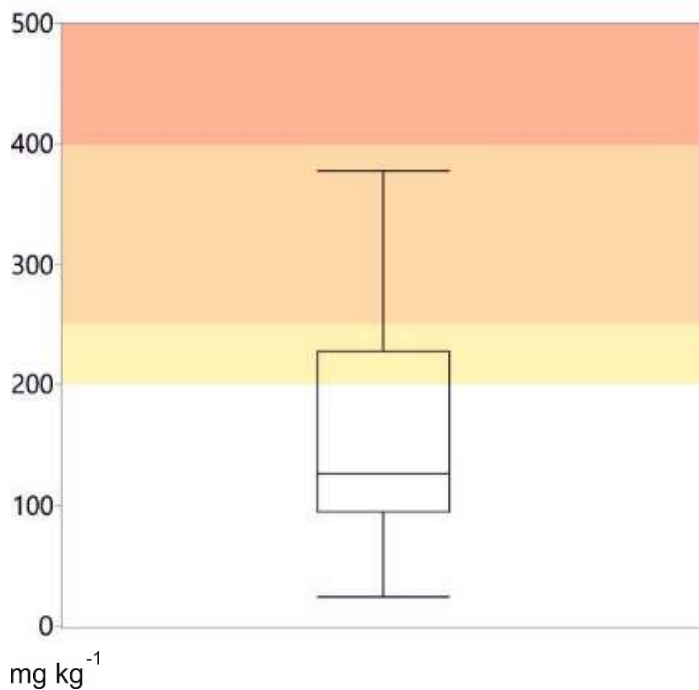
Nikkelin luontaisen pitoisuuden mediaani moreenin hienoaineksessa kuningasvesiuutolla määritettynä on  $17 \text{ mg kg}^{-1}$  vaihteluvälin ollessa  $3\text{--}100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo on  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ , alempi ohjearvo  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  sekä ylempi ohjearvo  $150 \text{ mg kg}^{-1}$  (Valtioneuvosto 214/2007). ICP-MS-analyysin 113 näytteestä korkein mitattu pitoisuus oli  $71,58 \text{ mg kg}^{-1}$  ja alhaisin  $5,98 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo ylittyi seitsemän näytteen kohdalla. Ohjearvojen ylityksiä ei havaittu (Kuva 17).



Kuva 17. Nikkelin kynnysarvo sekä alempi ja ylempi ohjearvo sekä nikkelin mitatut pitoisuudet ICP-MS-analyysissa.

### 5.3.9. Sinkki

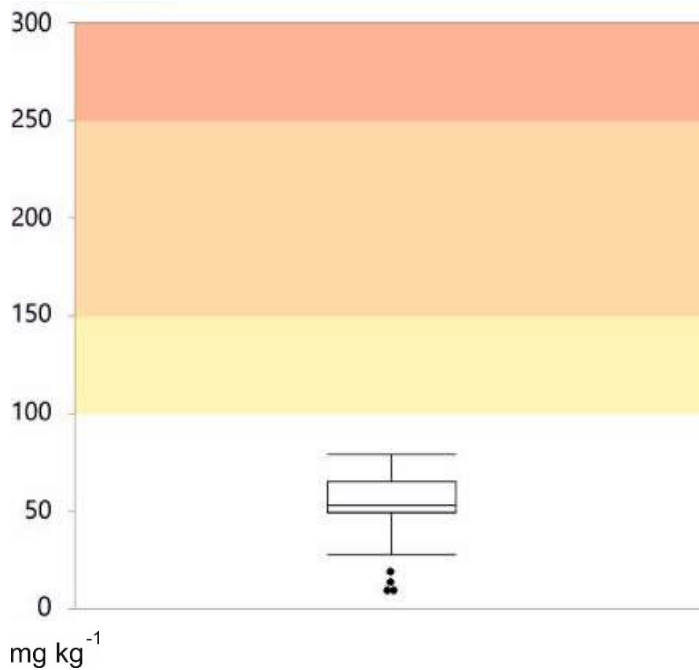
Sinkin luontaisen pitoisuuden mediaani moreenin hienoaineksessa kuningasvesiuutolla määritettynä on  $31 \text{ mg kg}^{-1}$  vaihteluvälin ollessa  $8\text{--}110 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo on  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ , alempi ohjearvo  $250 \text{ mg kg}^{-1}$  sekä ylempi ohjearvo  $400 \text{ mg kg}^{-1}$  (Valtioneuvosto 214/2007). ICP-MS-analyysin 113 näytteestä korkein mitattu pitoisuus oli  $377,93 \text{ mg kg}^{-1}$  ja alhaisin  $24,57 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo ylittyi 18 näytteen kohdalla. Alempi ohjearvo ylittyi 20 näytteen kohdalla. Ylemmän ohjearvojen ylityksiä ei havaittu (Kuva 18).



Kuva 18. Sinkkin kynnysarvo sekä alempi ja ylempi ohjearvo sekä sinkin mitatut pitoisuudet ICP-MS-analyysissa

### 5.3.10. Vanadiini

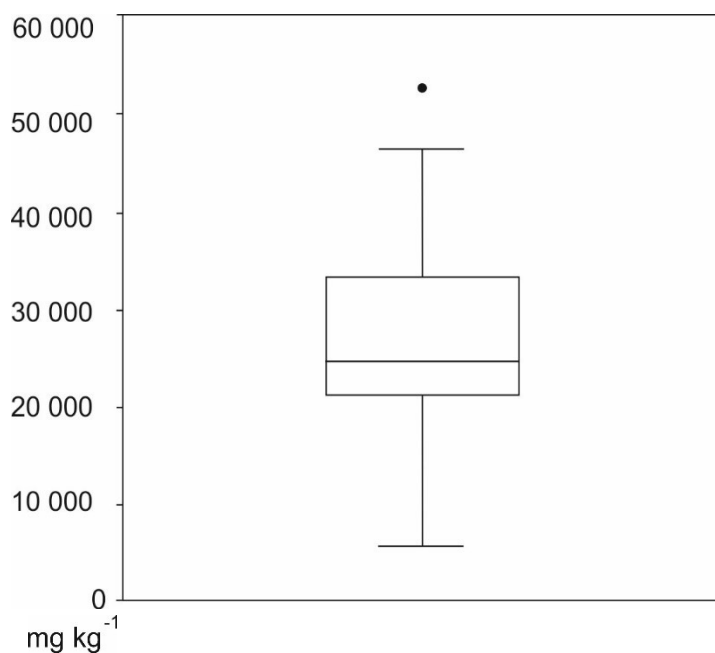
Vanadiinin luontaisen pitoisuuden mediaani moreenin hienoaineksessa kuningasvesiuutolla määritettynä on  $38 \text{ mg kg}^{-1}$  vaihteluvälin ollessa  $10\text{--}115 \text{ mg kg}^{-1}$ . Kynnysarvo on  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , alempi ohjearvo  $150 \text{ mg kg}^{-1}$  sekä ylempi ohjearvo  $250 \text{ mg kg}^{-1}$  (Valtioneuvosto 214/2007). ICP-MS-analyysin 113 näytteestä korkein mitattu pitoisuus oli  $78,84 \text{ mg kg}^{-1}$  ja alhaisin  $8,97 \text{ mg kg}^{-1}$ . Yksikään pitoisuus ei ylittänyt kynnysarvoa vaan kaikki pitoisuudet olivat luontaisen taustapitoisuuden rajoissa (Kuva 19).



Kuva 19. Vanadiinin kynnysarvo sekä alempi ja ylempi ohjearvo sekä vanadiinin mitatut pitoisuudet ICP-MS-analyysissa.

### 5.3.11. Rauta

Rauta ei ole pilaantuneen maan metalli, joten raudalle ei ole esittää kynnsarvoja eikä alempaa tai ylempää ohjearvoa. Raudan esiintyminen ja raudan hapettumis-pelkistymisreaktiot ovat kuitenkin suuri tekijä muiden aineiden leviämisen ja sitoutumisen suhteen ja siksi raudan pitoisuudet on esitetty Kuvassa 20. Rautaa ilmeni jokaisessa mitatussa näytteessä. Korkein mitattu pitoisuus oli 52534,88 mg kg<sup>-1</sup> ja alhaisin 5304,03 mg kg<sup>-1</sup>.



Kuva 20. ICP-MS-analyysissä mitatut raudan pitoisuudet sedimenttisarjoissa.

## 6. TULOSTEN TARKASTELU

### 6.1. Pohjasedimentin määrä ja kasaantuminen

Jokainen Vanhankaupunginlahden patoaltaan sedimenttisarja on hyvin erilainen, vaikka ne sijaitsivat aivan lähekkäin. Jo rinnakkaiset sedimenttisarjat VKL1-8/1 ja VKL1-8/2, ovat hyvin erilaiset, vaikka ne on otettu lähes samasta kohtaa (Kuva 6). Toki molemmissa sarjoissa on tunnistettavissa samoja yksikköjä, mutta jo pelkästään samojen horisonttien paksuus eroaa merkittävästi toisistaan. Tämä kertoo alueella tapahtuvasta pohjan huuhtoutumisesta ja eroosiosta. Paksuimmillaan pohjasedimenttiä oli tutkimusalueella 1,95 metriä. Sedimentin paksuus oli kuitenkin hyvin vaihtelevaa koko tutkimusalueella. Paksuimmat kerrostumat havaittiin Vantaanjoen haarakohdan tuntumassa Kuninkaankartanonsaaren pohjoispuolella. Pohjoiseen mentäessä pohjasedimentit ohenevat nopeasti ja sedimenttisarjat VKL1-13 ja VKL1-14 koostuvat jo lähes kokonaan savisesta sedimentistä.

Itse patoaltaassa ei havaittu ollenkaan pohjasedimenttiä lukuun ottamatta näytepistettä VKL1-5, jossa havaittiin karkeaa hiekkaa noin neljän senttimetrin matkalla. Muutoin patoaltaan pohja oli huuhtoutunutta eroosiopohjaa ja kaira osui soraan tai kiviin. Tämä kertoo kuinka padon läheisyydessä veden ryöpytessä valtava energia kuljettaa sedimentin padon yli edelleen Suomenlahteen. Näytepisteiden VKL1-6 ja -7 sekä VKL1-8 ja -9 välissä joen pohjassa on joen länsihaaran läpi kulkeva palkki-/patorakenne, joka voi myös osaltaan estää irtonaisen sedimentin kulkeutumista ja kasaantumista patoaltaaseen.

Koska tutkimuksen aineistoon ei ole käytetty minkäänlaista ajoitusmenetelmää, on mahdotonta sanoa mitään eksaktia pohjasedimenttien kerrostumisajankohdasta, sillä

erosion vaikutus alueella on niin suurta ja pohjasedimentit ovat niin mosaiikkimaisia. Vantaanjoen vedenlaatua on kuitenkin seurattu aktiivisesti ja näiden perusteella voidaan tehdä karkeita oletuksia sedimenttien kerrostumisajankohdasta. Vantaanjoen jokiveden johtoarvot alkoivat kohota 1930-luvun loppua kohti ja 1960-luvulle tultaessa pitoisuudet olivat kohonneet jo lähes kolminkertaisiksi johtuen asutuksen, teollisuuden sekä maatalouden jätevesistä (VHVSY 1965). Näin ollen voidaan sedimenttisarjan VKL1-12 kohdalla olettaa, että korkeimmat pitoisuudet sijoittuvat tähän aikaikkunaan. Viime vuosikymmeninä jokeen kohdistuva kuormitus on vähentynyt ja vesistön ekologinen tila on tänä päivänä tyydyttävä (Penttilä ja Ahlman 2017). Tämä huomataan myös sedimenttisarjassa VKL1-12, jossa raskasmetallien pitoisuudet pienenevät lähempänä pohjasedimentin pintaa.

## **6.2. PIMA-metallien tarkastelu**

### *6.2.1. Antimoni ja vanadiini*

Antimonin ja vanadiinin kaikki mittaustulokset ICP-MS-analyysissä olivat luontaisen taustapitoisuuden rajoissa tai alle määritysrajan. Antimoni on geokemiallisesti arseenin tapainen ja niiden alueellinen jakauma on siksi usein samankaltainen (Lahermo et al. 1996). Antimoni on ihmiselle myrkyllinen. Pienten pitoisuuksiensa takia sen aiheuttamia terveydellisiä haittoja kuitenkin tuskin edes tunnetaan (Lahermo et al. 1996) eikä sen tiedetä olevan kehittyneille eläimillä tai kasveille tarpeellinen hivenaine (Adriano 1986). Vanadiini on yleisimpiä energiantuotannosta ympäristöön leviäviä raskasmetalleja. Se on kehittyneille eläimille tarpeellinen hivenaine (Byerrum 1991) eikä vanadiinin aiheuttamia puutos- tai myrkytysoireita ei ole tavattu (Lahermo et al. 1996). Antimonia ja vanadiinia ei ole tutkimuksessa käsitelty sen tarkemmin niiden pitoisuuksien ollessa luontaisen taustapitoisuuden rajoissa.

### 6.2.2. Arseeni

Tutkimusalueen pohjasedimenteissä arseenin pitoisuudet olivat muiden Helsingissä suoritettujen tutkimuksien tavoin koholla ja ylittivät arseenin kynnysarvon  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  (Valtioneuvosto 214/2007) lähes jokaisen näytteen kohdalla. Arseeni voi korvata mineraalien kiderakenteessa piitä, alumiinia sekä rautaa ja siksi kallioperän arseenipitoisuus voi olla luontaisesti hyvinkin korkea (Lahermo et al. 1996). Arseenia esiintyy myös luontaisesti kallioperässä varsinkin vulkaanisissa kivilajeissa. Malmiesiintymien alueilla arseenia voi esiintyä jopa tuhat kertaisesti verrattuna ympäröivään maaperään (Eilu ja Lahtinen 2004). Etelä-Suomen kallioperä koostuu vaihtelevasti vulkaanisista ja sedimenttisyntyisistä kivilajeista sekä magmakivilajeista, joten arseenin taustapitoisuudet ovat alueella luontaisesti hieman koholla (Jarva et al. 2010, Hatakka et al. 2010).

Arseenipitoisuuksia on tutkittu Helsingissä sekä pääkaupunkisedun ympäryskunnissa 2000-luvulla useampaan otteeseen (mm. Tarvainen et al. 2006, Hatakka et al. 2010, Salla 2010, Tarvainen et al. 2013). Mittaustulokset ovat olleet arseenin suhteen systemaattisesti koholla ja ylittävät valtioneuvoston asettaman PIMA-asetuksen kynnysarvon  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Arseenin kynnysarvona voidaankin pääkaupunkiseudulla pitää maalajista riippuen pitoisuutta  $6,5\text{--}10 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tarvainen et al. 2013). Mittauksia on suoritettu irtaimesta maaperän aineksesta sekä mineraalimaista. Maaperässä arseenia ilmenee eniten pohjamoreeneissa, sillä ne edustavat usein paikallista kallioperää (Tarvainen 2004). Arseenipitoisuudet ovat Helsingissä merkittävästi koholla myös mineraalimaissa, mikä viittaa arseenin luontaiseen alkuperään (Salla 2010). Kynnysarvon ylittymistä ei siksi voida yksin pitää riittävänä syynä alueen pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioimiseen (Hatakka et al. 2010).

Vantaanjoen valuma-alue sijaitsee rannikon savimailla, jotka ovat usein korkeita arseenipitoisuuksiltaan. Savimaat ovat muinaista merenpohjaa, joihin on muiden raskasmetallien tavoin kumuloitunut paljon arseenia (Leivuori ja Vallius 2004). Purovesien ja -sedimenttien arseenipitoisuuksia on mitattu Suomessa ASROCKS-hankkeessa vuosina 2011-2014. Hankkeen mittaustuloksien arseenipitoisuuden mediaani Etelä-Suomen arseeniprovinssissa purovesien osalta oli 350 näytteestä 0,786 µg/l ja purosedimenttien osalta 365 näytteestä 4,75 mg kg<sup>-1</sup> (ASROCKS 2020).

Tutkimusalueen pohjasedimenttinäytteistä mitattu korkein arseenipitoisuus oli 34,77 mg kg<sup>-1</sup> joten voidaan todeta, että kohonneet arseenipitoisuudet eivät ole peräisin yksin alueen luontaisesti korkeasta taustapitoisuudesta. Ympäristöön vapautuneet arseenipitoisuudet sedimenteissä ja vesistöissä ovat kasvaneet antropogeenisten toimien takia (Culioli et al. 2009). Suomessa arseenia on käytetty maatalouden torjunta-aineena 1920-luvulta 1950-luvulle asti (Vihavainen 1989). Vantaanjoen valuma-alueesta maatalousalueita on 19,1 % ja ne sijoittuvat juuri joen varsille (SYKE 2018), joten pintavalunta ja kuormitus jokeen on ollut hyvinkin mahdollista. Arseenipitoisten maalien valmistus loppui Suomessa 1950-luvulla, mutta samaan aikaan arseeniin, kuparin ja kromin käyttö CCA-yhdisteissä yleistyi puutavaran kyllästyksessä (Vihavainen 1989, Hakala ja Hallikainen 2004). CCA-aineiden käyttöä rajoitettiin Suomessa vuonna 1996, mutta lopullisesti niistä luovuttiin vasta 2007 (Vihavainen 1989). Nykyisin arseeniyhdisteitä hyödynnetään lähinnä metalli- ja elektroniikkateollisuudessa. Suomessa yleisin arseenille altistuva ryhmä on kupariteollisuuden työntekijät, sillä arseenia esiintyy kuparimalmissa epäpuhtautena (Hakala ja Hallikainen 2004).



Arseenin päästöt ilmakehään sekä vesistöihin ovat Suomessa selvästi pienentyneet käytön vähenemisen myötä (Hakala ja Hallikainen 2004, Hallanaro ja Loukola-Ruskeeniemi 2014) ja päästötilanne on Eurooppaan verrattuna hyvällä tasolla. Fossiilisten polttoaineiden polttaminen tuottaa ilmakehään globaalisti vuosittain noin 80 000 tonnin arseenipäästöt (Hallanaro ja Loukola-Ruskeeniemi 2014). Arseenipäästöt Suomessa ovat nykyisin muutamia tonneja, kun ne vielä 1990-luvun alussa olivat vuosittain ilmakehään yli 30 tonnia ja vesistöihin noin 7 tonnia (Hallanaro ja Loukola-Ruskeeniemi 2014). Päästöt ovat varmasti osaltaan nostaneet arseenin pitoisuuksia vilkkaasti asutetulla ja liikennöidyllä Vantaanjoen alueella.

Arseeni ja sen yhdisteet ovat kansainvälisen syöpätutkimuskeskuksen luokittelema ensimmäisen luokan karsinogeeni (IARC 2012) ja sen vaarallisen korkeat pitoisuudet luonnonvesissä on nykypäivänä maailmanlaajuinen ongelma (Mohan ja Pittman 2007). Arseeni on Léonardin (1991) mukaan myrkyllinen riippuen hapetusasteesta, olomuodosta sekä kompleksoitumisesta ligandien kanssa aiheuttaen epäorgaanisena muun muassa ihosyöpää. Epäorgaaniset arseeniyhdisteet ovat haitallisina arseenin muoto ja sen myrkyllisyys perustuu siihen, että arseeni salpaa soluhengityksen (Hakala ja Hallikainen 2004). Tarpeeksi suuri annos tappaa eliön välittömästi, mutta myös pienemmät annokset ovat vaarallisia (Vaajasaari et al. 2004). Arseenin aiheuttama syöpäriski on yleisyydeltään verrattavissa ympäristön tupakansavuun sekä kotitalouksien sisäilman radoniin (Smith et al. 1992). Arseenin talousveden enimmäismäärä saa olla 10 µg/l (STM 1352/2015). Jo vähäisen, 10-100 µg/l, lisääntymisen juomavedessä on todettu nostavan kuolleisuutta sydän- ja verisuonitauteihin, diabetekseen sekä munuaissairauksiin (Hakala ja Hallikainen 2004). Arseeni on myös ekotoksinen aine ja se on haitallinen eliöille, eliöyhteisöille sekä ekosysteemeille. Pääosa arseenista saadaan äyriäisistä ja kalasta,

mutta myös lihasta ja siipikarjasta sekä viljoista (Smith et al. 1992). Se ei kuitenkaan rikastu ravintoketjussa (Lahermo et al. 1996). Arseenin pitoisuudet ovat kookkaammissa eliöissä kuten lohissa matalammat, kuin selkärangattomissa eliöissä. Arseenin vaikutukset siis vähenevät trofiatason kasvaessa (Culioli et al. 2009). On kuitenkin huomattavaa, että ravinnon kautta nautittu arseeni on useimmiten orgaanisessa muodossa hiilivetyjen kanssa ja on eliöille huomattavasti haitattomampaa mitä juomaveden kautta saatu, lähes aina epäorgaanisessa muodossa oleva hapetusasteen kolme tai viisi arseeni (Vaajasaari et al. 2004).

### 6.2.3. *Kadmium*

Kadmium ylitti kynnsarvon vain 14 pohjasedimenttinäytteen kohdalla eivätkä ylitykset olleet kovin suuria. Se on kuitenkin niin vaarallinen ympäristömyrkky, että pienetkin ylitykset voivat olla kohtalokkaita. Kadmiumin korkein mitattu pitoisuus oli 2,883 mg kg<sup>-1</sup> sen kynnsarvon ollessa on 1 mg kg<sup>-1</sup> (Valtioneuvosto 214/2007). Helsingissä mitatuissa puistojen maaperän haitta-aineiden tutkimuksissa kadmiumin pitoisuuden mediaani on savi- ja silttikerroksissa sekä hiekka- ja sorakerroksissa 0,1 mg kg<sup>-1</sup> ja orgaanisessa pintakerroksessa 0,3 mg kg<sup>-1</sup> (Salla 2009). Koko pääkaupunkiseudun pintamaan mediaanipitoisuudet ovat hiekassa 0,07 mg kg<sup>-1</sup>, moreenissa 0,08 mg kg<sup>-1</sup> ja savessa 0,21 mg kg<sup>-1</sup>. (Tarvainen et al. 2013). On kuitenkin muistettava, että pohjasedimentit ovat puroympäristössä eikä niitä voi suoraan verrata pintamaan arvoihin, sillä kadmium rikastuu helposti pohjamutaan (Lahermo et al. 1996). Purosedimenteissä kadmiumpitoisuudet ovat yleensä 0,08-1,0 mg kg<sup>-1</sup> (Lahermo et al. 1996). Helsingin Töölönlahdelta on mitattu sekä ajoitettu pohjasedimenttien raskasmetallipitoisuuksia (Tikkanen et al. 1997). Suurimmat kadmiumpitoisuudet ovat kerrostuneet 1930-1970-luvuilla jäteveden purkautumisesta sekä ilmaperäisestä laskeumasta (Tikkanen et al.

1997). Kyseisen tutkimuksen tulokset on normalisoitu alumiinin pitoisuuksilla, mikä pienentää muiden metallien todellisia konsentraatioita. Vertailukelpoiseksi tämän tutkimuksen aineiston kanssa ne saadaan kertomalla tulokset kertoimella 2,5 (Tikkanen et al. 1997). Töölönlahdella mitatut kadmiumpitoisuudet ovat saman suuruisia kuin Vanhankaupungin patoaltaasta mitatut.

Merkittävän suuri kadmiumin päästölähde on ilmaperäinen kaukokulkeuma joko suoraan ilmasta tai valuma-alueelta huuhtoumana. Arviolta 80 % kadmiumin kaukokulkeumasta on peräisin Suomen rajojen ulkopuolelta (Karvonen et al. 2012). Suomen kadmiumpäästöt ilmaan vuonna 2009 olivat 1,2 tonnia ja kokonaislaskeuma ilmasta arvioituna noin 3,3 tonnia (Karvonen et al. 2012). Kadmiumia pääsee ympäristöön kaivos- ja metalliteollisuuden päästöistä sekä fossiilisista polttoaineista (Louekari et al. 1991, Sipilä ja Salminen 1995). Etelä-Suomessa kadmiumin laskeuma on Pohjois-Suomeen verrattuna korkeampi johtuen osittain Etelä-Suomen korkeammista omista päästöistä, mutta myös Euroopan suurista päästöistä (Karvonen et al. 2012). Kadmiumin päästöissä ei ole havaittu laskeuman laadun seurantatulosten perusteella oleellista muutosta 2000-luvun aikana (Karvonen et al. 2012).

Kadmium korvaa kemiallisissa reaktioissa etenkin sinkkiä, sillä niiden kemialliset ominaisuudet ovat samanlaiset, koska ne kuuluvat samaan alkuaineryhmään (Lahermo et al. 1996). Kadmiumia esiintyykin pohjasedimenttisarjoissa valtaosin samoissa näytteissä kuin sinkkiä. Näytteiden kadmium on oletetusti peräisin Etelä-Suomen omien päästöjen ilmalaskeumasta sekä myös kaukokulkeumaa Euroopan suuremmista päästölähteistä. Vantaanjoen kaloista on tehty kadmiummäärittäviä velvoitetarkkailujen yhteydessä. Kadmiumpitoisuudet ovat olleet enimmillään vain muutamia prosentteja sallituista

enimmäismääristä ja koska vesistöalueella ei sijaitse kadmiumin pistekuormittajia, on säännölliset määritykset kadmiumpitoisuuksien osalta lopetettu (Saura ja Könönen 2002).

Kadmiumia pidetään yhtenä haitallisimpana alkuaineena, koska se on karsinogeeninen ja mutageeninen ympäristömyrkky (IARC 1993). Kadmium on erityisen vaarallinen eläville organismeille (Lahermo et al. 1996). Siitä on haittaa munuaisten, maksan sekä keuhkojen toiminnalle (Nordberg 2004) ja se vaikuttaa myös sydän- ja verisuonitauteihin, haittaa immuunijärjestelmää sekä vaikuttaa lisääntymiskykyyn (Fowler 2009). Kadmiumin myrkyllisyys perustuu sen kemialliseen kykyyn korvata kehon reaktioissa tärkeitä hivenaineita kuten sinkkiä, kuparia ja kalsiumia häiriten näin kehon entsyymireaktioita (Jacobson and Turner 1980) ja siitä on haittaa kasvien kasvulle, fotosynteesille sekä entsyymitoiminnalle (Prasad 1995). Kasvien sisältämä kadmium on peräisin maasta sekä ilmaperäisestä laskeumasta. Suurimman osan kadmiumista kasvit ottavat juurillaan maasta, joten satojen kadmiumpitoisuus on riippuvaista maaperän puhtaudesta eikä niinkään ilmaperäisestä laskeumasta (Mäkelä-Kurtto 1998). Valtaosa ihmisten saamista haitallisista raskasmetalleista on peräisin ravinnosta. Elimistöömme tulleesta kadmiumista valtaosa on peräisin kasvikunnan tuotteista kuten viljavalmisteista, vihanneksista, hedelmistä ja marjoista (Wagner 1993).

#### *6.3.4. Koboltti*

Tutkituista pohjasedimenttinäytteistä koboltin kynnysarvo ylittyi kaikista pohjasedimenttinäytteistä vain viiden näytteen kohdalla. Korkein mitattu pitoisuus oli 28,83 mg kg<sup>-1</sup> sen kynnysarvon ollessa on 20 mg kg<sup>-1</sup> (Valtioneuvosto 214/2007). Helsingissä mitatuissa puistojen maaperän haitta-aineiden tutkimuksissa koboltin pitoisuuden mediaani on savi- ja silttikerroksissa 4,1 mg kg<sup>-1</sup>, hiekka- ja sorakerroksissa

3,0 mg kg<sup>-1</sup> ja orgaanisessa pintakerroksessa 4,5 mg kg<sup>-1</sup> (Salla 2009). Koko pääkaupunkiseudun pintamaan mediaanipitoisuudet ovat hiekassa 2,4 mg kg<sup>-1</sup>, moreenissa 4,4 mg kg<sup>-1</sup> ja savessa 16,5 mg kg<sup>-1</sup>. (Tarvainen et al. 2013). Purosedimenteissä kadmiumpitoisuudet ovat yleensä 5-30 mg kg<sup>-1</sup> (Lahermo et al. 1996). Vanhankaupunginkosken patoaltaan pohjasedimenttien koboltin pitoisuuksien ylitykset olivat korkeimmillaankin yhtä pieniä, joten ne eivät yksin aiheuta tarvetta arvioida Vanhankaupunginkosken pohjasedimentin pilaantuneisuutta.

Kobolttiyhdisteitä tavataan yleensä pienissä konsentraatioissa laajalti luonnossa (Leyssens et al. 2017). Myös kaivosteollisuuden ja raskaasti teollistuneiden kaupunkien lähettyvillä tavataan kobolttia ympäristösaasteena ilmassa, vedessä tai maaperässä (Gray ja Eppinger 2012, Leyssens et al. 2017). Koboltilla altistutaan helposti jokapäiväisessä elämässä (ATSDR 2004) ympäristön vaikutuksesta, ravinnon kautta sekä mahdollisesti ammatillisesta vaikutuksesta (Leyssens et al. 2017). Kobolttia hyödynnetään laajalti teollisuudessa kuten metalli- ja kaivosteollisuudessa sekä lääketeollisuudessa muun muassa tekonivelien valmistuksessa (Barceloux 1999a, ATSDR 2004). Koboltille altistutaan usealla teollisuuden alalla, joita ovat muun muassa raskasmetalli-, rakennus-, elektroniikkajätteen kierrätys- sekä timanttiteollisuus (Grant et al. 2013, Leyssens et al. 2017). Kobolttia käytetään myös maaliteollisuudessa (Barceloux 1999a). Sitä on hyödynnetty jo vuosisatojen ajan väriaineena sille tyypillisen sinisen sävyn takia muun muassa lasin, korujen sekä ruukkujen värjäyksessä (IARC 1991).

Koboltti on tärkeä hivenaine, joka katalysoi hemoglobiinin muodostumista ja toimii immuunijärjestelmän sekä elimistön puolustuskyvyn hyväksi (Strachan 2010). Koboltti on kuitenkin suurina pitoisuuksina karsinogeeni aiheuttaen keuhkosyöpää etenkin

hengitettynä volframikarbidin kanssa (IARC 2006). Koboltin myrkyllisyys riippuu sen kemiallisesta muodosta (Leyssens et al. 2017). Ionisoitunut  $\text{Co}^{2+}$  on myrkyllisin koboltin muodoista. Elimistölle myrkyllisiä ilmiöitä esiintyy, kun koboltti pääsee verenkiertoon ja etenee elimiin. (Simonsen et al. 2012). Koboltti voi aiheuttaa neurologisia tai endokriinisiä oireita sekä sydän- ja verisuonisairauksia (Zywiell et al. 2016). Altistuminen tapahtuu hengitysilman tai ihokontaktin kautta (Scansetti et al. 1994, Wang et al. 2011). Hengityselimistön sairaudet koboltin yhteydessä ovat tunnettu jo 1940-luvulla (Jobs ja Ballhausen 1940). Valtaväestö altistuu koboltille ruokavalion kautta (ATSDR 2004). Korkeimmat koboltin konsentraatiot esiintyvät suklaassa, voissa, kahvissa, pähkinöissä, kalassa sekä tuoreissa viljoissa (IARC 2006, Hokin et al. 2004). Koboltti aiheuttaa myös rannikkovesissä kasviplanktonin rehevöitymistä (Granéli & Haraldsson 1993, Fleischer et al. 1993).

#### 6.3.5. Kromi

Tutkituista pohjasedimenttinäytteistä kromin kynnysarvo  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi 33 näytteen kohdalla ja alempi ohjearvo  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  (Valtioneuvosto 214/2007) kuuden näytteen kohdalla. Kromin korkein mitattu pitoisuus oli  $238,72 \text{ mg kg}^{-1}$ . Helsingissä mitatuissa puistojen maaperän haitta-aineiden tutkimuksissa koboltin pitoisuuden mediaani on savi- ja silttikerroksissa  $16 \text{ mg kg}^{-1}$ , hiekka- ja sorakerroksissa  $18 \text{ mg kg}^{-1}$  ja orgaanisessa pintakerroksessa  $33 \text{ mg kg}^{-1}$  (Salla 2009). Koko pääkaupunkiseudun pintamaan mediaanipitoisuudet ovat hiekassa  $5,4 \text{ mg kg}^{-1}$ , moreenissa  $11,6 \text{ mg kg}^{-1}$  ja savessa  $57,4 \text{ mg kg}^{-1}$ . (Tarvainen et al. 2013). Purosedimenteissä kromipitoisuudet ovat yleensä  $13\text{--}70 \text{ mg kg}^{-1}$  (Lahermo et al. 1996). Vanhankaupungin patoaltaan kromipitoisuudet olivat siis selvästi koholla verrattuna koko Suomessa esiintyviin pohjasedimenttien kromipitoisuuksiin.

Kromia esiintyy eniten ultramafisissa kivilajeissa, mutta myös intermediäärisissä että granitoidisissa kivissä (Koljonen 1992) ja vain osa esiintyy helposti hajoavissa mineraaleissa (Lahermo et al. 1996). Kuudenarvoinen kromi sitoutuu heikosti saviin ja oksideihin ja se saattaa huuhtoutua pohjaveteen maaperästä (Heikkinen 2000). Uudellamaalla esiintyvät purosedimenttien korkeat kromipitoisuudet ovat oletetusti antropogeenisia, sillä alueen pohjamooreenissa ei ole havaittu kohonneita pitoisuuksia (Lahermo et al. 1996). Kromia tavataan sedimenttisarjojen samoissa päällisosien kerroksissa kuin lyijyä ja sinkkiä, mikä viittaisi sen olevan peräisin antropogeenisistä lähteistä. Näitä ovat metalli- ja terästeollisuus, fossiiliset polttoaineet, metalli-, teräs- ja kemianteollisuus, CCA-yhdisteet, väriaineet sekä nahan parkitsemisaineet (Lahermo et al. 1996, Mukherjee 1998). Rautaruukkeja Vantaanjoen valuma-alueella on ollut jo 1700-luvulta lähtien (Kauppila 1983) ja nämä kohonneet pitoisuudet voivat olla peräisin metallin sulattamisesta. Koska Vantaanjoen valuma-alueella ei kuitenkaan sijaitse kromin pistekuormittajia voidaan olettaa kromin olevan myös peräisin kaukolaskeumasta muualta teollisuuden päästölähteistä. Kromin suurimmat teollisuuden päästölähteet Suomessa sijaitsevat Torniossa, Porissa sekä Tampereella (SYKE 2002). Teollisuuden kromipäästöjen kulkeutumista vesistöihin seurataan vesiensuojelun tavoiteohjelmassa. Teollisuuden kromipäästöt vähenivät vuodesta 1995 vuoteen 2000 yhteensä 80 % (SYKE 2002). Suurimpana syynä tähän on CCA-yhdisteiden käytöstä luopuminen puutavaran kyllästyksessä (EY 1907/2006). Kromia ei tavata sedimenttisarjojen päällimmäisissä kerroksissa mikä oletetusti johtuu juuri kromin teollisuudenpäästöjen suuresta vähenemisestä 2000-luvun vaihteeseen tultaessa.

Kromin merkitys biologisesti riippuu hapetusasteesta sekä kromin muodostamien kompleksien laadusta.  $\text{Cr}^{3+}$ -muodon uskotaan olevan tarpeellinen hivenaine ihmisen

glukoosiaineenvaihdunnalle, mutta suurina pitoisuuksina sekin on karsinogeeninen ympäristömyrky (Gauglhofer & Bianchi 1991).  $\text{Cr}^{6+}$ -ioni on kolmen arvoista ionia liikkuvampi ja huomattavasti tätä myrkyllisempi (Rifkin et al. 2004). Happamissa ja humuspitoisissa vesissä kromi esiintyy yleensä kuudenarvoisena joko liukoisessa muodossa tai adsorpoituneena partikkeleihin (Matsuoka et al. 1999). Kromin myrkyllisyys ympäristössä on kokonaispitoisuuden sijaan verrattavissa  $\text{Cr}^{6+}$ -ionin pitoisuuteen (Rifkin et al. 2004). Kromi<sup>6+</sup>-ioni voi liukoisena läpäistä ihmisen solukalvon ja hapettaa solun sisäisiä yhdisteitä pelkistyessään  $\text{Cr}^{3+}$ -ioniksi (Wang et al. 1997).  $\text{Cr}^{6+}$ -yhdisteet aiheuttavat liukoisena myös kosketushottumaa sekä allergioita pitkäkestoisessa ihokontaktissa (Fowler et al. 1999). Kuuden arvoisen kromin on todettu olevan hengitettynä ihmiselle vaarallinen (USEPA 1998) ja tietyt kuudenarvoiset kromiyhdisteet ovat lisäksi muta- ja karsinogeenisiä (WHO 1988, IARC 1990). Liuenneet  $\text{Cr}^{6+}$ -yhdisteet ovat haitallisia myös vedessä esiintyville eliöille (USEPA 1980).

#### 6.3.6. Kupari

Tutkimusalueella kuparin kynnysarvo  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (Valtioneuvosto 214/2007) ylittyi vain neljän näytteen kohdalla. Kuparin korkein mitattu pitoisuus oli  $140,61 \text{ mg kg}^{-1}$ . Helsingissä mitatuissa puistojen maaperän haitta-aineiden tutkimuksissa kuparin pitoisuuden mediaani on savi- ja silttikerroksissa  $18 \text{ mg kg}^{-1}$ , hiekka- ja sorakerroksissa  $17 \text{ mg kg}^{-1}$  ja orgaanisessa pintakerroksessa  $44 \text{ mg kg}^{-1}$  (Salla 2009). Koko pääkaupunkiseudun pintamaan mediaanipitoisuudet ovat hiekassa  $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$ , moreenissa  $3,2 \text{ mg kg}^{-1}$  ja savessa  $25,9 \text{ mg kg}^{-1}$ . (Tarvainen et al. 2013). Purosedimenteissä kuparipitoisuudet ovat yleensä  $5\text{--}35 \text{ mg kg}^{-1}$  (Lahermo et al. 1996). Töölönlahdesta ja Laajalahdesta on mitattu ja ajoitettu merisedimenttien raskasmetallipitoisuuksia ja kuparin pitoisuudet pohjasedimentissä alkavat selvästi



kohota 1900-luvulle tultaessa (Tikkanen et al. 1997, Vaalgamaa 2004). Laajalahdesta mitatut korkeimmat kuparipitoisuudet ovat samaa luokkaa kuin Vanhankaupunginkosken patoaltaasta mitatut korkeimmat pitoisuudet. Töölönlahden kuparipitoisuudet ovat Vanhankaupungin patoaltaan pitoisuuksiin nähden selvästi korkeammat. Vaikka muutama yksittäinen kuparin arvo olikin Vanhankaupunginkosken patoaltaan pohjasedimenteissä korkea, eivät ne silti yksin aiheuta tarvetta arvioida Vanhankaupunginkosken pohjasedimentin pilaantuneisuutta. Kuparin kynnysarvo ylittyi kerroksissa, joissa millään muilla metalleilla tai puolimetalleilla ei havaittu lainkaan kohonneita pitoisuuksia. Kuparin kohonneet pitoisuudet voivat siis olla peräisin yksittäisestä kuparin kontaminaatiosta eivätkä niinkään päästölähteestä, joista ympäristöön vapautuu muitakin raskasmetalleja.

Kuparia käytetään metallina tai seoksena koneteollisuudessa, rakentamisessa, liikenteessä sekä aseteollisuudessa (Barceloux 1999c). Paikallisia antropogeenisiä kuparilähteitä ovat asuinalueiden ja teollisuuden jätevedet, kaatopaikat, lannoitteet, kaivostoiminnan ja metallijalostuksen päästöt sekä fossiilisten polttoaineiden polttaminen (Lahermo et al. 1996, Nagajyoti et al. 2010). Lisäksi kuparia käytetään arseenin ja kromin ohella CCA-yhdisteissä puutavaran kyllästyksessä (Vihavainen 1989, Hakala ja Hallikainen 2004). Kuparia on havaittu suurissa määrin valunnassa kaupunkialueilta sekä moottoriteiltä (Wu et al. 1997, Sansalone ja Buchberge 1997). Teollisuuden kuparipäästöjen kulkeutumista vesistöihin seurataan vesiensuojelun tavoiteohjelmassa. Teollisuuden kuparipäästöt kasvoivat vuodesta 1995 vuoteen 2000 3 % (SYKE 2002). Kuparin suurimmat teollisuuden päästölähteet Suomessa sijaitsevat Harjavallassa, Porissa sekä Kokkolassa (SYKE 2002). Luonnossa kuparia esiintyy runsaasti sulfideissa sekä helposti rapautuvissa mineraaleissa (Lahermo et al. 1996).

Kupari ei monen muun raskasmetallin tavoin ole kansainvälisen syöpätutkimuskeskuksen luokitteleva syöpää aiheuttava karsinogeeni (IARC 1977). Kuparin puutos onkin yleisempää kuin se liian suuri esiintyminen ja muun muassa karjan rehuun lisätään kuparia. Kuparin puute myös rajoittaa laajasti viljelysmaiden käyttöä, sillä kuparin orgaaniset yhdisteet osallistuvat fotosynteesiin ja proteiinien muodostumiseen (Mengel ja Kirkby 1987, Heinonen et al. 1992). Kupari toimii osatekijänä ja katalyyttinä monissa tärkeissä entsyymien reaktioissa, jotka ovat elintärkeitä eliön kasvulle ja kehitykselle (Turnlund 1999, Uauy et al. 1998). Kupari on tärkeä hivenaine rikin ja seleenin aineenvaihdunnalle. Sen saanti on tärkeää myös entsyymitoiminnalle sekä veren punasolujen tuotannolle (Lahermo et al. 1996). Kupari voi kuitenkin haitata solutoimintaa aiheuttaen hapettumisvaurioita liian suurissa määrissä saatuna. Kuparin puutteen on kuitenkin myös havaittu aiheuttavan samanlaisia hapettumisvaurioita (Gaetke ja Chow 2003). Ihmisten ja monien eliöiden keho on kykenevä säätelemään ylijäämäistä kuparia joko vähentämällä kuparin imeytymistä tai lisäämällä sen eritystä, mistä johtuen kuparimyrkytykset ovat todella harvinaisia (Gaetke ja Chow 2003).

### 6.3.7. Lyijy

Tutkimusalueen pohjasedimenttinäytteistä lyijyn kynnysarvo  $60 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi 37 näytteen kohdalla ja alempi ohjearvo  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  kahdeksan näytteen kohdalla. Lyijyn korkein mitattu pitoisuus oli  $595,63 \text{ mg kg}^{-1}$ . Helsingissä mitatuissa puistojen maaperän haitta-aineiden tutkimuksissa lyijyn pitoisuuden mediaani on savi- ja silttikerroksissa  $34 \text{ mg kg}^{-1}$ , hiekka- ja sorakerroksissa  $21 \text{ mg kg}^{-1}$  ja orgaanisessa pintakerroksessa  $51 \text{ mg kg}^{-1}$  (Salla 2009). Koko pääkaupunkiseudun pintamaan mediaanipitoisuudet ovat hiekassa  $6,2 \text{ mg kg}^{-1}$ , moreenissa  $7,9 \text{ mg kg}^{-1}$  ja savessa  $18,2 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tarvainen et al. 2013). Purosedimenteissä lyijypitoisuudet ovat yleensä  $3,4\text{--}22 \text{ mg kg}^{-1}$  (Lahermo et al.

1996). Töölönlahden sedimenteissä lyijyn pitoisuudet ovat selvästi koholla ja lyijylle asetettua kynnysarvoa suurempia (Tikkanen et al. 1997). Korkeimmat pitoisuudet on ajoitettu 1900-luvun ensimmäiselle puoliskolle, mutta pitoisuudet kasvavat jälleen 1980-luvulla (Tikkanen et al. 1997). Töölönlahdelta mitatut lyijypitoisuudet ovat lähes kaksi kertaa suurempia kuin Vanhankaupungin patoaltaasta mitatut lyijypitoisuudet.

Osa lyijystä on peräisin valuma-alueen laskeumasta, mikä johtuu Etelä-Suomen pohjoista korkeammista lyijypitoisuuksista (Rühling et al. 1987, 1992). Kaupungeissa sekä tiheään asutuilla, suuren autokannan alueilla, lyijypäästöt ovat suurimmillaan. Paikallisesti pahimpia lyijyn päästölähteitä ovat olleet lyijynsulattamot (Erviö & Lakanen 1973). Ilmakehään vapautuu lyijyä myös kivihiilen ja öljyn poltosta, metalliteollisuuden päästöistä, yhdyskuntajätteistä sekä jätelietteistä (Lahermo et al. 1996). Etelä-Suomessa on Pohjois-Suomea korkeampi laskeumataso johtuen Euroopan suurista päästöistä, mutta osittain myös Etelä-Suomen korkeampien omien päästöjen takia (Karvonen et al. 2012). Lyijyn merkittävä päästölähde on ilmaperäinen kaukokulkeuma joko suoraan ilmasta tai huuhtoumana valuma-alueelta (Mäkelä-Kurtto 1987, Karvonen et al. 2012). Arvion mukaan Suomen ilmaperäisestä lyijyn laskeumasta 90 % on peräisin Suomen rajojen ulkopuolelta (Karvonen et al. 2012). Vesistöissä lyijy kulkeutuu humuksen mukana (Karvonen et al. 2012).

Lyijyn määrä elävässä luonnossa on lisääntynyt ihmisen vaikutuksesta enemmän kuin minkään muun metallin (Lahermo et al. 1996). Suomen lyijypäästöt ilmaan vuonna 2009 olivat 18,1 tonnia ja ilmasta arvioitu kokonaislaskeuma noin 100 tonnia (Karvonen et al. 2012). Ilmakehään vapautuneesta lyijystä huomattava osa on peräisin liikenteen pakokaasuista sekä moottoriajoneuvoissa ennen polttoaineena käytetystä lyijytetystä

bensiinistä (Erviö & Lakanen 1973) ja lyijyn määrä ilmakehässä lisääntyikin rajusti sotien jälkeisenä aikana juuri bensiinin käytön yleistyessä (Lahermo et al. 1996).

Suomessa alettiin vähitellen rajoittaa bensiinin suurinta sallittua lyijypitoisuutta 1980-luvulla lyijyttömän bensiinin tullessa markkinoille. Tämän takia Suomen liikenteen lyijypäästöt ilmaan kääntyivät laskuun 1980-luvun aikana (Lahermo et al. 1996, Mäkelä 1996). Suomi luopui bensiinijoneuvoissa lyijytetystä polttoaineesta kokonaan ensimmäisenä Euroopan maana vuonna 1994 (Mäkelä 1996, Mäkelä-Kurtto 1998). Tämän takia Suomen valtakunnalliset liikenteen lyijypäästöt käytännössä loppuivat vuoden 1994 huhtikuussa (Mäkelä 1996, Mäkelä-Kurtto 1998). Myös lyijyn kokonaispäästöissä on havaittu laskeuman laadun seurantatulosten perusteella laskeva suuntaus 2000-luvun aikana (Karvonen et al. 2012). Helsingissä mineraalimaiden lyijypitoisuudet ylittävät kynnysarvon hyvin harvoin, kun taas eloperäisessä pintakerroksessa lyijypitoisuudet ylittävät kynnysarvon selvästi yleisemmin. Helsingin maaperän lyijy on siis antropogeenisestä ilmalaskeumasta peräisin (Salla 2010).

Tutkittuja sedimenttisarjoja ei ole ajoitettu millään tavalla, joten kerrostumisajankohdista ei voida sanoa mitään eksaktia. Voidaan kuitenkin olettaa, että lyijyn esiintyminen sedimenttisarjoissa edustaa liikenteestä ja lyijyllisestä polttoaineesta muodostuneen ilmalaskeuman kerrostumista. Tätä tukee lyijyn runsas esiintyminen sedimenttisarjojen yläosien kerroksissa. Liikenteen ja lyijytetyn polttoaineen vaikutus näkyy myös Töölönlahden pohjasedimenteistä ajoitetuista lyijypitoisuuksista (Tikkanen et al. 1997). Töölönlahden pohjasedimenttisarjan lyijypitoisuudet ovat hyvin samalaiset Vanhankaupunginlahteen verrattuna. Pääsedimenttisarjassa VKL1-12 lyijyn kynnysarvot ylittyvät 80 senttimetrin syvyyden yläpuolella. Tämä voisi osoittaa aikaa, jolloin liikenne

ja teollisuus kasvoivat toisen maailmansodan jälkeisessä modernisoituvassa Helsingissä. Lyijyn pitoisuudet kasvavat yli alemman ohjearvon 52 senttimetrin syvyyden yläpuolella ja tämän voisi tulkita osoittavan vuotta 1967, jolloin Vantaanjoen yli kulkeva Lahden moottoritie valmistui. Lyijyn pitoisuudet kääntyvät laskuun 36 senttimetrin syvyyden yläpuolella eikä sitä tavata enää ollenkaan ensimmäisen 20 senttimetrin matkalla. Vähennemisen voisi tulkita osoittavan 1980-lukua, jolloin lyijytön bensiini saapui markkinoille ja Suomessa alettiin rajoittaa lyijyn käyttöä bensiinissä (Lahermo et al. 1996, Mäkelä 1996). Vuonna 1994 lyijyä sisältävästä bensiinistä luovuttiin kokonaan (Mäkelä 1996, Mäkelä-Kurtto 1998) ja oletetusti lyijyn pitoisuudet sedimenttisarjassa vähenevät tämän takia alle kynnysarvon.

Viljelysmaiden ja kasvien lyijykuormituksesta suurin osa on peräisin ilmaperäisestä laskeumasta (Mäkelä-Kurtto 1987). Sadon lyijypitoisuus on siis suoraan riippuvainen ilman puhtaudesta (Mäkelä-Kurtto 1998). Lyijyn ilmaperäisen laskeuman vaikutus on huomattava myös verrattaessa pitoisuseroja järvisedimenttien pintakerroksen ja syvempien sedimenttikerroksien välillä (Karvonen et al. 2012). Vantaanjoen kaloista on tehty lyijymääryksiä velvoitetarkkailujen yhteydessä. Lyijypitoisuudet ovat kuitenkin olleet enimmillään vain muutamia prosentteja sallituista enimmäismääristä ja, koska vesistöalueella ei sijaitse lyijyn pistekuormittajia, on lyijypitoisuuksien säännölliset määritykset lopetettu (Saura ja Könönen 2002).

Lyijy on yksi haitallisimmista ympäristömyrkyistä eikä sen tiedetä olevan edes pienissä määrin ihmiselle tarpeellinen hivenaine (Ewers ja Schlipkötter 1991). Lyijyllä on kadmiumiin ja elohopeaan verrattavia maan tuotantokykyä heikentäviä vaikutuksia ja se huonontaa maataloustuotteiden laatua ja kilpailukykyä sekä pilaa vesistöjä. Lyijystä on

ihmisille ja eläville organismeille terveydellistä haittaa vaikeuttamalla keskushermoston toimintaa (Mäkelä-Kurtto 1987, Ewers ja Schlipköter 1991). Lyijy voi myös rikastua munuaisiin, maksaan, luustoon sekä hampaisiin (Ewers ja Schlipköter 1991). Lyijyn kohonneet pitoisuudet myös vähentävät luonnon biodiversiteettiä sekä ympäristön viihtyisyyttä (Mäkelä-Kurtto 1987). Suurin osa ihmisten saamista haitallisista raskasmetalleista saadaan ravinnon kautta. Suurin osa elimistömme lyijystä on peräisin viljavalmisteista, vihanneksista, hedelmistä sekä marjoista (Tahvonen 1994).

#### 6.3.8. Nikkeli

Nikkelin kynnysarvo  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi tutkituista pohjasedimenttisarjoista vain seitsemän näytteen kohdalla. Nikkelin korkein mitattu pitoisuus oli  $71,58 \text{ mg kg}^{-1}$ . Helsingissä mitatuissa puistojen maaperän haitta-aineiden tutkimuksissa nikkelin pitoisuuden mediaani on savi- ja silttikerroksissa  $12 \text{ mg kg}^{-1}$ , hiekka- ja sorakerroksissa  $7 \text{ mg kg}^{-1}$  ja orgaanisessa pintakerroksessa  $14 \text{ mg kg}^{-1}$  (Salla 2009). Koko pääkaupunkiseudun pintamaan mediaanipitoisuudet ovat hiekassa  $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$ , moreenissa  $4,2 \text{ mg kg}^{-1}$  ja savessa  $24,2 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tarvainen et al. 2013). Purosedimenteissä nikkelipitoisuudet ovat yleensä  $6\text{--}40 \text{ mg kg}^{-1}$  (Lahermo et al. 1996). Vaikka muutama yksittäinen nikkelin arvo olikin Vanhankaupunginkosken patoaltaan pohjasedimenteissä korkea, eivät ne silti yksin aiheuta tarvetta arvioida Vanhankaupunginkosken pohjasedimentin pilaantuneisuutta. Vanhankaupungin patoaltaan pohjasedimenttien nikkelipitoisuudet ovat hyvin samaa suuruusluokkaa mitä Töölönlahdella on havaittu (Tikkanen et al. 1997).

Nikkeli on yksi kallioperän yleisimmistä metalleista ja se on olennainen rakenneosia lähes sadassa eri mineraalissa (Cempel ja Nikel 2006). Nikkeliä hyödynnetään laajalti eri tuotannonaloilla ja nikkeliä sisältävien tuotteiden kasvavan kulutuksen myötä nikkelin

yhdisteitä vapautuu ympäristöön tuotteen koko elinkaaren aikana tuotannosta lähtien (Barceloux 1999b, Denkhaus ja Salnikow 2002). Nikkeli on myös yleinen seosmetalli. Seokset jaotellaan toisen pääseosmetallin perusteella, joita ovat muun muassa rauta, kupari, molybdeeni sekä kromi. Nikkelistä valmistetaan raudan kanssa muun muassa teräslejeerinkiä, ruostumatonta terästä sekä valurautaa (IARC 2012). Ihmiset altistuvat nikkelille lisäksi ilmateitse sekä veden ja ravinnon välityksellä (ATSDR 2005).

Ilman nikkeliipitoisuus kasvaa suuresti antropogeenisten päästölähteiden ympärillä (Duda-Chodak ja Błaszczuk 2008) ja kaukokulkeuma joko suoraan ilmasta tai huuhtoumana valuma-alueelta on merkittävässä asemassa (Karvonen et al. 2012). Antropogeenisiä päästölähteitä ovat etenkin fossiiliset polttoaineet, nikkelimetallin jalostus, kunnallinen jätehuolto sekä teräksen valmistus (IARC 2012). Veteen nikkeliä joutuu kaukokulkeumana biologisesta kierrosta sekä maaperästä ja ilmakehästä liukenevista yhdisteistä (Duda-Chodak ja Błaszczuk 2008). Suomen nikkeli päästöt ilmaan vuonna 2009 olivat 18,4 tonnia. Etelä-Suomessa on Pohjois-Suomea korkeampi laskeumataso, mikä johtuu Euroopan suurista päästöistä, mutta osittain myös Etelä-Suomen korkeammista omista päästöistä. Nikkelin normaalia suuremmat anomaliat Suomessa johtuvat geologisista sulfidimalmivyöhykkeistä sekä antropogeenisestä toiminnasta, mitkä ovat peräisin teollisuuden päästöistä ja paikallisesta laskeumasta (Lahermo et al. 1996). Suomessa teollisuuden nikkeli päästöjen kulkeutumista vesistöihin seurataan vesiensuojelun tavoiteohjelmassa. Teollisuuden nikkeli päästöt vähenivät vuodesta 1995 vuoteen 2000 yhteensä 53 % (SYKE 2002). Nikkelin päästöissä ei ole havaittu laskeuman laadun seurantatulosten perusteella oleellista muutosta 2000-luvun aikana (Karvonen et al. 2012). Nikkelin suurimmat teollisuuden päästölähteet Suomessa sijaitsevat Harjavallassa, Kokkolassa sekä Torniossa (SYKE 2002). Nikkelin kohonneet

pitoisuudet pohjasedimenttinäytteissä ilmenivät samoissa kerroksissa, joissa havaittiin myös muiden raskasmetallien pitoisuuksien ylityksiä. Kohonneet pitoisuudet esiintyvät myös lähes poikkeuksetta samoissa kerroksissa kuin koboltin ja lyijyn kynnysarvojen ylitykset samalla kun sinkin pitoisuudet ovat näissä kerroksissa lähes poikkeuksetta yli alemman ohjearvon. Tämä kertoo pohjasedimenttinäytteiden nikkelin olevan samaa antropogeenistä ilmalaskeumaa mistä muutkin tutkimusalueen raskasmetallit ovat peräisin.

Nikkeli ja sen yhdisteet, lukuun ottamatta metallista nikkeliä, ovat suurissa määrin myrkyllisiä ja kansainvälisen syöpätutkimuskeskuksen luokittelemia ensimmäisen luokan karsinogeneeneja (IARC 1999). On vielä epävarmaa juuri mitkä nikkelin yhdisteet aiheuttavat varmuudella syöpäriskiä (Grimsrud et al. 2002, Denkhaus ja Salnikow 2002). Nikkelin yhdisteistä vesiliukoinen nikkeli aiheuttaa suurimman riskin syövän kehittymiselle (Easton et al. 1992, Andersen et al. 1996, Anttila et al. 1998). Suurina pitoisuuksina nikkeli on myrkyllinen eliöille sekä haitallinen kasveille aiheuttaen ympäristötuhoja (Moore & Ramamoorthy 1984). Nikkeli aiheuttaa ihoallergioita, eri asteisia sydän- ja verisuoni- sekä munuaisten myrkytyksiä, keuhkofibroosia sekä neoplastisia muutoksia (Denkhaus ja Salnikow 2002). Nikkeli on kuitenkin myös tärkeä hivenaine ihmisten ja kehittyneiden eläinten entsyymitoiminnan ja aineenvaihdunnan kannalta (Moore & Ramamoorthy 1984, Sunderman & Oskarsson 1991). Ravintotuotteista saadut nikkelin korkeimmat keskipitoisuudet on mitattu pähkinöistä, siemenistä sekä viljatuotteista (IARC 2012).



### 6.3.9. Sinkki

Sinkin kynnysarvo  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi 18 näytteen kohdalla ja alempi ohjearvo  $250 \text{ mg kg}^{-1}$  ylittyi tutkituista pohjasedimenttisarjoista 20 näytteen kohdalla. Sinkin korkein mitattu pitoisuus oli  $377,93 \text{ mg kg}^{-1}$ . Helsingissä mitatuissa puistojen maaperän haitta-aineiden tutkimuksissa sinkin pitoisuuden mediaani on savi- ja silttikerroksissa  $52 \text{ mg kg}^{-1}$ , hiekka- ja sorakerroksissa  $51 \text{ mg kg}^{-1}$  ja orgaanisessa pintakerroksessa  $82 \text{ mg kg}^{-1}$  (Salla 2009). Koko pääkaupunkiseudun pintamaan mediaanipitoisuudet ovat hiekassa  $18,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , moreenissa  $29,1 \text{ mg kg}^{-1}$  ja savessa  $140 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tarvainen et al. 2013). Purosedimenteissä sinkkipitoisuudet ovat yleensä  $20\text{--}140 \text{ mg kg}^{-1}$  (Lahermo et al. 1996). Töölönlahdelta ajoitetut pohjasedimenttien sinkkipitoisuudet ovat myös selvästi koholla (Tikkanen et al. 1997). Sinkin arvot alkavat kohota 1900-luvun alussa ja pysyttelevät kynnysarvon tuntumassa koko vuosituhaten ajan. Suurin piikki sinkkipitoisuuksissa esiintyy 1930-luvun jälkeen, jolloin sinkin pitoisuudet ylittävät alemman ohjearvon jopa moninkertaisesti (Tikkanen et al. 1997). Vanhankaupunginkosken patoaltaasta mitatut sinkkipitoisuudet olivat myös selvästi koholla ja niiden arvot olivat selvästi pienempiä kuin Töölönlahdella mitatut pitoisuudet. Laajalahden sinkkipitoisuudet noudattavat samaa trendiä kuin Töölönlahdella (Vaalgamaa 2004). Pitoisuudet eivät kuitenkaan ole yhtä korkeita kuin Töölönlahdella, vaan ne ovat samaa suuruusluokkaa Vanhankaupungin patoaltaasta mitattuihin sedimentteihin verrattuna.

Sinkki on hyvin yleinen raskasmetalli ja sitä esiintyy runsaasti etenkin sinkkivälkkeessä sekä muissa sulfideissa (Lahermo et al. 1996). Sinkkiä vapautuu ympäristöön luonnollisesti rapautumisen myötä kallioperästä sekä tulivuorenpurkauksista (Nagajyoti et al. 2010) ja sitä vapautuukin luontoon enemmän geologisesta alkuperästä kuin antropogeenisestä toiminnasta (Lahermo et al. 1996). Sinkin antropogeenisia

päästölähteitä ovat kaivosteollisuus, metallinsulattamot ja -jalostus, liikenne sekä maatalous (Lahermo et al. 1996, Nagajyoti et al. 2010). Sinkin kohdalla erityisesti galvanoitu teräs on suuri päästölähde (Nagajyoti et al. 2010). Sinkkiä käytetään maataloudessa niin lannoitteissa kuin myös tuholaistentorjunta-aineissa. Moniin lannoitteisiin lisätään tuotantovaiheessa sinkkiä runsaamman sadon toivossa (Roohani et al. 2013). Maataloutta on harrastettu Vantaanjoen valuma-alueella jo pitkään ja vaikka pääkaupunkiseutu onkin urbanisoitunutta aluetta, on 19 % koko valuma-alueen pinta-alasta maatalousaluetta (SYKE 2018). Maatalous on keskittynyt joen varsille, mikä lisää kuormitusta jokeen pintavaluntana ympäröiviltä alueilta. Pintavalunta urbanisoituneilta alueilta on myös sinkin kohdalla suuri saastuttaja. Samoin viemärilietteistä ja yhteiskuntien jätevesistä vapautuu sinkkiä maaperään ja vesistöihin (Nagajyoti et al. 2010) ja Vantaanjokea on käytetty jätevesien purkupaikkana 1950-luvun puolivälissä (Kauppila 1983). Sinkin kohonneet pitoisuudet pohjasedimenttinäytteissä ovat siis oletetusti peräisin antropogeenisistä lähteistä. Sinkin runsas esiintyminen päällimmäisissä kerroksissa kertoo myös antropologisen kuormituksen kasvamisesta. Teollisuuden sinkkipäästöjen kulkeutumista vesistöihin seurataan Suomessa vesiensuojelun tavoiteohjelmassa. Teollisuuden sinkkipäästöt vähenivät vuodesta 1995 vuoteen 2000 yhteensä 62 % (SYKE 2002). Sinkin suurimmat teollisuuden päästölähteet Suomessa sijaitsevat Porissa, Valkeakoskella sekä Torniossa (SYKE 2002).

Muista raskasmetalleista poiketen sinkin puutos on terveydelle yleisempi haitta kuin sen liiasta saannista johtuva sinkkimyrkytys. Sinkin puutos on aliravitsemuksesta johtuva yleinen maailmanlaajuinen ongelma, joka vaikuttaa vahvasti yksilön kehitykseen (Roohani et al. 2013). Sinkkimyrkytys taas aiheuttaa eliöille vastustuskyvyn heikkenemistä sekä anemiasia sinkin korvatta rautaa aineenvaihdunnassa (Abban et al.

2003). Liian suuret maaperän sinkkipitoisuudet ovat kuitenkin kasveille myrkyllisiä vaurioittamalla metabolismia ja aiheuttamalla häiriöitä kasvulle (Roohani et al. 2013). Vaikka sinkki on vähiten haitallisin raskasmetalli, kulkeutuu suurten sinkkipitoisuuksien mukana usein eliölle myrkyllistä kadmiumia, sillä ne kuuluvat samaan alkuaineryhmään (Lahermo et al. 1996). Sinkki on hyvin tärkeä hivenaine niin eläinkunnalle kuin kasveillekin ja se on tärkeässä osassa monissa kehon toiminnoissa. Sinkki toimii muun muassa proteiinisynteesissä sekä solujen jakautumisessa (Roohani et al. 2013). Lisäksi sinkki on tärkeä komponentti eliön kasvun ja kehityksen kannalta (Roohani et al. 2013). Sinkki toimii kehossa myös antioksidanttina syrjäyttämällä rautaioneja (Halliwell & Gutteridge 2007, Abban et al. 2003) sekä katalyyttinä entsyymien ja hormonien toiminnassa ja aineenvaihdunnassa (Moore & Ramamoorthy 1984, Ohnesorge & Wilhelm 1991, Roohani et al. 2013).

### **6.3. Metallipitoisuudet Vanhankaupunginlahden patoaltaan sedimenteissä**

Havaittujen metallipitoisuuksien keskinäinen korrelaatio (Taulukko 7) osoittaa raudan vahvan korrelaation muiden metallipitoisuuksien kanssa, erityisesti koboltin ( $r = 0,95$ ,  $p \ll 0,001$ ), sinkin ( $r = 0,83$ ,  $p \ll 0,001$ ) ja nikkelin ( $r = 0,78$ ,  $p \ll 0,001$ ) kanssa. Lyijy puolestaan korreloi voimakkaasti kromin kanssa ( $r = 0,92$ ,  $p \ll 0,001$ ). Ohjearvon ylittäneistä metalleista kuparin esiintyvyys korreloi merkittävästi ainoastaan arseenin kanssa ( $r = 0,75$ ,  $p \ll 0,001$ ). Sinkki korreloi raudan lisäksi myös kadmiumin kanssa ( $r = 0,74$ ,  $p \ll 0,001$ ) Hierakisessa klusterianalyysissä (Kuva 21) voidaan erottaa neljä eri klusteria (1–4). Selkeästi suurimmat metallipitoisuudet ovat klusterissa 1 ( $n = 24$ ), jossa on myös suurimmat rautapitoisuudet. Klusterissa 2 ( $n = 27$ ) metallipitoisuudet ovat koholla, mutta erityisesti lyijyn ja kromin pitoisuudet ovat selkeästi pienemmät kuin

klusterissa 1. Klusterissa 3 (n = 18) selkein piirre on kohonneet arseenipitoisuudet.

Klusteri 4 (n = 44) edustaa näytteitä, joissa kaikki metallipitoisuudet ovat pienimpiä.

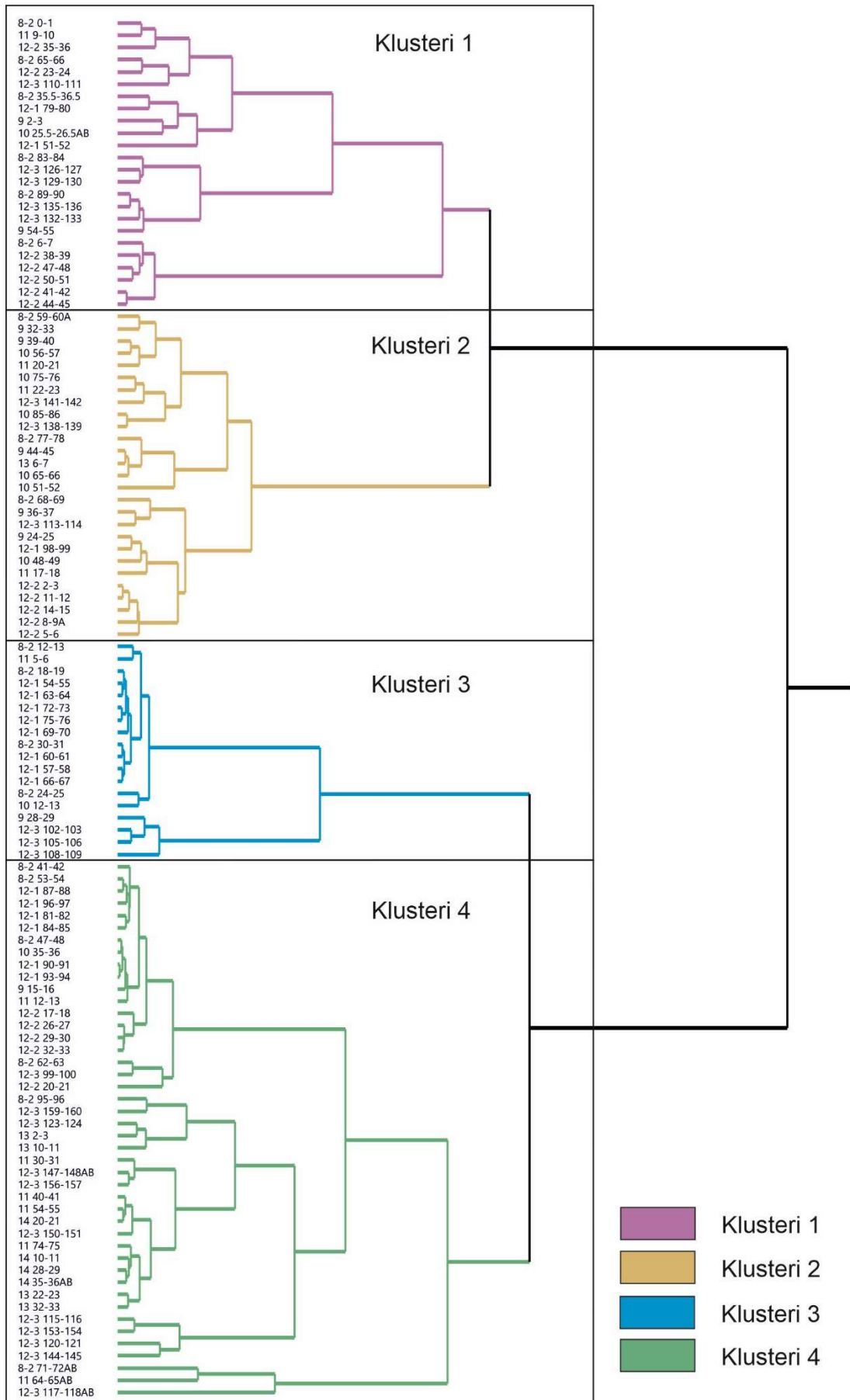
Taulukko 7. Metallipitoisuuksien ristikkäiset korrelaatiot sekä tilastollinen merkitsevyys. Näytteiden lukumäärä on 113.

	Fe	Sb	As	Cd	Co	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	V
<b>Fe</b>	1										
<b>Sb</b>	-0,15	1									
<b>As</b>	-0,22**	-0,18*	1								
<b>Cd</b>	0,58***	-0,06	-0,24**	1							
<b>Co</b>	0,95***	-0,09	-0,30**	0,59***	1						
<b>Cr</b>	0,51***	-0,15	0,45***	0,29**	0,43***	1					
<b>Cu</b>	0,17*	-0,19*	0,76***	0,07	0,09	0,47***	1				
<b>Pb</b>	0,28**	-0,09	0,37***	0,15	0,20*	0,88***	0,36***	1			
<b>Ni</b>	0,78***	-0,15	0,28**	0,49***	0,73***	0,87***	0,47***	0,61***	1		
<b>Zn</b>	0,83***	-0,09	-0,02	0,74***	0,83***	0,67***	0,31***	0,40***	0,90***	1	
<b>V</b>	0,85***	-0,28**	0,16*	0,45***	0,71***	0,61***	0,48***	0,37***	0,80***	0,71***	1

\*\*\*p < 0,001, \*\*p < 0,01, \*p < 0,05

Raudan mukaan ryhmittymistä selittää raudan suuri kyky sitoa muita aineita hapettumis-pelkistymisreaktiossa (Eaton 1979, Koschinsky ja Halbach 1995, Simpson et al. 1998).

Lyijy on hyvin yleinen raskasmetalli, jota vapautuu luontoon fossiilisista polttoaineista sekä teollisuudesta. Lyijyn merkittävä päästölähde on myös ilmaperäinen kaukokulkeuma joko suoraan ilmasta tai huuhtoumana valuma-alueelta (Mäkelä-Kurtto 1987, Karvonen et al. 2012) ja lyijyn esiintyminen kertoo vahvasta antropogeenisestä vaikutuksesta tutkimusalueella. Kupari on yleensä yksi antropogeenisen toiminnan suurimpia merkkejä (Vaalgamaa 2004), joten sen esiintyminen kyseisissä sedimenttisarjoissa aina pelkästään arseenin kanssa ja niin pienissä määrin vaatisi lisää tutkimista. Arseenin kanssa esiintyminen viittaisi kuitenkin puunjalostusteollisuudessa käytettäviin CCA-yhdisteisiin (Vihavainen 1989, Hakala ja Hallikainen 2004).



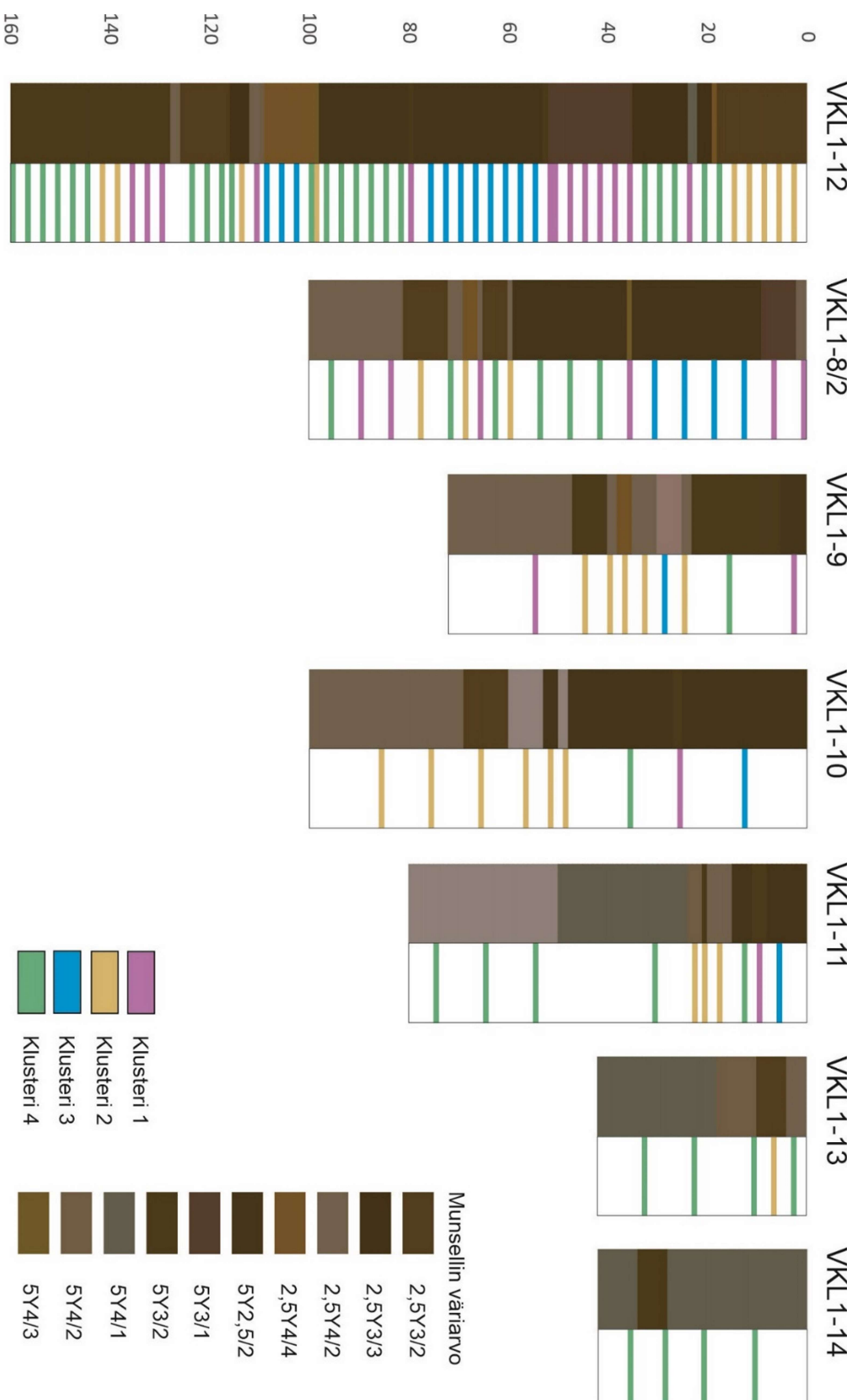
Kuva 21. Hierarkisen klusteroinnin dendrogrammi. Kuvassa on eritelty värein neljä selkeintä klusteria.

Raudan pitoisuus on määrittelevä tekijä klustereiden muodostumiseen. Ensimmäiseen klusteriin sijoittuvat myös kaikkein korkeimmat pitoisuudet metalleilta, joilla havaittiin alemman ohjearvon ylityksiä. Tämä näkyy myös Kuvassa 23, jossa sedimentin syvyyden väri näyttää mihin klusteriin kyseinen sedimenttikerros kuuluu. Toinen klusteri on kuten ensimmäinen, mutta metallien pitoisuudet ovat hieman pienempiä. Kolmanteen klusteriin sijoittuvat sedimenttikerrokset, joissa arseenin pitoisuus on kaikkein suurin. Neljännessä klusterissa kaikkein metallien pitoisuudet ovat suhteellisen pieniä lukuun ottamatta sinkkiä, jolla havaittiin myös yksittäisiä korkeita pitoisuuksia (Taulukko 8).

Taulukko 8. Hierarkisen klusteroinnin neljän klusterin suurimmat ja pienimmät pitoisuudet raudan, arseenin, kromin, lyijyn, sinkin, kuparin sekä kadmiumin osalta. Ensimmäisessä klusterissa metallien pitoisuudet ovat kaikkein korkeimmat ja neljännessä pienimmät.

	<b>Klusteri 1</b>	<b>Klusteri 2</b>	<b>Klusteri 3</b>	<b>Klusteri 4</b>
<b>Fe min</b>	30021,08	23899,64	15782,86	5304,03
<b>Fe max</b>	52534,88	37701,25	22585,09	28779,25
<b>As min</b>	6,63	5,05	26,73	1,30
<b>As max</b>	22,32	19,42	34,77	24,81
<b>Cr min</b>	87,85	58,32	50,90	8,62
<b>Cr max</b>	238,72	111,03	139,30	70,62
<b>Pb min</b>	48,99	23,35	43,08	4,83
<b>Pb max</b>	595,63	94,35	180,53	75,44
<b>Zn min</b>	208,58	122,19	107,75	24,57
<b>Zn max</b>	377,93	288,86	133,11	239,86
<b>Cu min</b>	42,95	26,87	54,03	5,16
<b>Cu max</b>	73,76	83,57	140,61	65,68
<b>Cd min</b>	0,33	0,23	0,17	0,06
<b>Cd max</b>	2,88	1,44	0,64	1,58

Hierarkinen klusterointi on esitetty Munsellin luokituksen mukaisesti tehtyjen sedimenttisarjojen rinnalla (Kuva 22). Samanlaiset Munsellin luokituksen mukaiset sedimenttikerrokset kuuluvat samoihin klustereihin. Suurimmat raskasmetallipitoisuudet esiintyvät hyvin suppealla alueella. Pohjoiseen päin mentäessä metallipitoisuudet selvästi yksipuolistuvat ja pohjoisimmissa sedimenttisarjoissa VKL1-13 ja VKL1-14 metalliryhmittymien esiintyminen on selvästi harvempaa kuin Vantaanjoen haarautumiskohdan pohjasedimenteissä.



Kuva 22. Hierarkisen klusterianalyysin neljä eri klusteria esitettynä yhdessä sedimentin värin (Munsell) kanssa. Klusterianalyysin tulokset jaettuna neljään eri ryhmään Munsellin luokituksen mukaisesti tehtyjen sedimenttsarjojen rinnalla

ICP-MS-analyysissa mitatut kynnysarvojen ja ohjearvojen ylitykset on esitetty Kuvassa 23 kaikilta mitatuilta näytesyvyyksiltä niiden pohjasedimenttisarjojen ja metallien osalta, joissa ylityksiä havaittiin. Lisäksi raudan pitoisuuden vaihtelu on esitetty muiden sedimenttisarjojen rinnalla. Näin pystytään paikantamaan kerrokset, joissa esiintyy useampien raskasmetallien pitoisuuksien ylityksiä. Helsinki kuuluu Etelä-Suomen arseeniprovinssiin ja täällä arseenin taustapitoisuus on luontaisesti koholla. Arseenin kynnysarvona on kuvaajassa käytetty pitoisuutta  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tarvainen et al. 2013). Kuvassa sedimentin syvyys on lisäksi merkitty samoilla klusterin väreillä kuin Kuvissa 21 ja 22.

Rautaoksidit ovat mangaanioksidien ohella muiden aineiden tärkeimpiä nieluja (Eaton 1979, Koschinsky ja Halbach 1995, Simpson et al. 1998). Rautaoksidien läsnäolo on vahvasti yhteydessä veden ja sedimentin hapetus-pelkistysreaktioiden tilan kanssa. Rautaoksidit muodostavat liukoisten metallikationeiden tai ei-metallisten anionien kanssa runsaasti vesipitoisia oksidipartikkeleita tai -kolloideja (Virkanen 2001). Hapettomissa oloissa rautaoksidit liukenevat ja niiden hydroksideihin sitoutuneet aineet vapautuvat (Davison 1993). Pelkistävässä olosuhteissa tapahtuvaa hydroksidien liukenemista pidetään aineiden uudelleenleviämisen suurimpana syynä (Eaton 1979, Olsson et al. 1997). Tilastolliset analyysit osoittavat, että raudan pitoisuudet ovat poikkeuksetta koholla samoissa kerroksissa, joissa myös muiden metallien pitoisuudet ovat kohonneet. Näin on tyypillisesti klustereissa 1 ja 2 (Kuva 23). Voidaan siis todeta, että raudan redox-reaktiot ovat vaikuttaneet muiden metallien pitoisuuksien kasvuun hapettomissa pohjasedimenttien kerrostumisolosuhteissa.



Kuva 23. Sedimenttisarjoista mitatut metallien kynnysarvojen ja alemman ohjearvon ylitykset jokaiselta mitatulta syvyydeltä sekä sedimenttisarjojen sijainnit. Suurimmat ylitykset esiintyvät samoissa kerroksissa joissa raudan pitoisuus on korkea. Nämä samat kerrokset kuuluvat myös ensimmäiseen klusteriin.

Pilaantuneen maan metalleja löytyy selvästi keskenään samoista kerroksista. Etenkin kromilla ja lyijyllä kynnysarvojen sekä alemman ohjearvon ylitykset esiintyvät pääosin samoissa kerroksissa. Molempia metalleja vapautuu luontoon liikenteestä sekä fossiilisten polttoaineiden käytöstä (Lahermo et al. 1996). Samoin on sinkin kanssa, jonka kynnys- ja ohjearvojen ylitykset ovat tyypillisesti kerroksissa, joissa lyijyn ja kromin pitoisuudet ovat koholla. Sinkillä kuitenkin havaitaan etenkin alemman ohjearvon ylityksiä myös kerroksissa, joissa lyijyllä tai kromilla näin ei ole. Samoin sinkillä ylittyy joskus ainoastaan kynnysarvo, vaikka lyijyllä ja kromilla ylittyisi alempi ohjearvo. Kadmiumin kynnysarvon ylitykset osuvat lähes kaikki samoihin kerroksiin, joissa sinkin alempi ohjearvo ylittyy. Molemmat metallit ovat vahvoja antropogeenisiä indikaattoreita ja kadmium monesti korvaa sinkkiä kemiallisissa reaktiossa (Lahermo et al. 1996). Myös nikkelin ja koboltin kynnysarvojen ylitykset esiintyvät samoissa horisonteissa mitä kromin, lyijyn ja sinkin. Ainoastaan sinkillä ja kadmiumilla esiintyi muutamia yksin esiintyviä kynnysarvon ylityksiä lähes jokaisessa sedimenttisarjassa.

Kuparin kynnysarvon ylitykset esiintyvät aina samoissa kerroksissa, joissa myös arseenin kynnysarvo ylittyy. Muilla metalleilla ei havaita näissä kerroksissa kohonneita pitoisuuksia. Tämä viittaisi kuparin olevan mahdollisesti peräisin puunjalostusteollisuuden CCA-yhdisteistä, joissa kuparia käytetään arseenin ja kromin kanssa (Vihavainen 1989, Hakala ja Hallikainen 2004).

Voidaan siis todeta, että Vanhankaupunginlahden patoaltaan pohjasedimenttien kohonneet raskasmetallipitoisuudet ovat antropogeenista alkuperää, sillä kohonneet pitoisuudet sijaitsevat selvästi samoilla syvyyksillä ja ovat näin ollen todennäköisesti peräisin samoista päästölähteistä. Analyysit osoittavat myös, kuinka pohjasedimenttiä on

selvästi kasaantunut pienelle alueelle joen haarakohdan tuntumaan. Viikintien eteläpuolella ei ollut sedimentaatiota. Kuninkaankartanonsaarelta pohjoiseen päin mentäessä sedimentin syvyys vähenee ja myös raskasmetallipitoisuudet laskevat. Alue, jolla tutkimuksessa havaittiin kohonneita pilaantuneen maan metallien arvoja, on siis suhteellisen pieni. Vanhankaupungin patoaltaan pohjasedimenttien raskasmetallipitoisuudet eivät myöskään ole korkeita verrattuna muualta Helsingistä tutkittuihin pohjasedimenttien pitoisuuksiin. Töölönlahdelta mitatut raskasmetallipitoisuudet (Tikkanen et al. 1997) ovat selvästi korkeammat mitä Vanhassakaupungissa. Laajalahdesta mitatut raskasmetallipitoisuudet (Vaalgamaa 2004) taas ovat pitkälti samaa suuruusluokkaa kuin Vanhankaupungin patoaltaassa. Raskasmetallipitoisuudet ovat kuitenkin Vanhankaupungin patoaltaan pohjasedimenteissä kohonneet ja kynnysarvojen ja alemman ohjearvojen ylityksiä tavataan useamman kerran monen PIMA-metallin kohdalla. Tämän takia alueen pilaantuneisuutta ja puhdistuksen tarvetta olisi syytä arvioida.

## 7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Vanhankaupunginkosken patoaltaan pohjasedimentit ovat osittain kuormittuneita raskasmetalleista, jotka ovat peräisin ihmisen vaikutuksesta ja toiminnasta alueella. Tutkimusalue sijoittuu Suomen tiheimpään asutulle alueelle, ja antropogeeninen toiminta on havaittavissa alueella suoritettujen mittauksien tuloksista. Pilaantuneen maan metalleista kromilla (Cr), lyijyllä (Pb) ja sinkillä (Zn) havaittiin useampia yli alemman ohjearvon kohonneita pitoisuuksia. Samoilla metalleilla havaittiin lisäksi monia kynnysarvon ylityksiä. Kynnysarvon ylityksiä havaittiin lisäksi vähintään muutamasta näytteestä arseenilla (As), kadmiumilla (Cd), koboltilla (Co), kuparilla (Cu) ja nikkelillä (Ni). Pohjasedimenttien määrä kuitenkin vaihteli alueella suuresti ja sedimenttisarjat

olivat keskenään hyvinkin poikkeavia. Loppujen lopuksi alue, jolla havaittiin kohonneita pitoisuuksia, oli suhteellisen pieni ja keskittyi Vantaanjoen haarautumiskohtaan, johon selvästi on kerääntynyt muuta aluetta enemmän pohjasedimenttejä. Läntisessä haarassa ja itse patoaltaassa Viikintien eteläpuolella ei havaittu pohjasedimenttejä. Samoin pohjasedimenttien määrä väheni nopeasti kuljettaessa pohjoiseen joen haarautumiskohdasta ja paksuimmillaankin pohjasedimenttiä oli alle 2 metrin syvyydeltä. Tämän tutkimuksen valossa ei siis voida suoraan sanoa, että alue on pilaantunut. Havaittujen kohonneiden pitoisuuksien ja kynnysarvojen sekä alemman ohjearvojen takia alueen pilaantuneisuutta ja puhdistuksen tarvetta olisi kuitenkin syytä arvioida.

## KIITOKSET

Haluan kiittää työni ohjaajia Seija Kulttia ja Juhani Virkasta. Samoin kiitän Pasi Heikkilän apua pXRF-aineiston tutkimisessa ja käsittelyssä. Aineisto ei kuitenkaan päätynyt tähän työhön. Kiitän Mia Kotilaista arvokkaasta palautteesta sekä Hanna Reijolaa ja Tuija Vaahtojärveä avustuksesta laboratoriotöissä. Erityiskiitos Seija Kultille, joka toimi suurena tukena ja apuna koko tämän pitkän prosessin ajan. Kiitos myös Anu Kaakinen, Erkki Kammonen, Tahvo Oksanen, Petri Suninmäki sekä Aura Räsänen kun olitte apuna keräämässä pohjasedimenttinäytteitä kirpeinä pakkaspäivinä. Ja vielä tahdon kiittää perhettäni, joka on kannustanut ja tukenut minua läpi koko työn ja mahdollistanut työn saattamisen loppuun.

## VIITELUETTELO

- Abban, G., Turgut, G., Erdogan, D., Ozogul, C., Genc, O., Turgut, S. ja Karabulut, I. 2003. Transmission electron microscopy study of the effects of zinc overdose on mouse liver tissue. *Biological Trace Element Research* 95, 87-94.
- Adriano, D. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag. New York, 533 s.
- Andersen, A., Engeland, A., Berge, S. ja Norseth, T. 1996. Exposure to nickel compounds and smoking in relation to incidence of lung and nasal cancer among nickel refinery workers. *Occupational and Environmental Medicine* 53, 708-713.
- Anttila, A., Pukkala, E., Aitio, A., Rantanen, T. ja Karjalainen, S. 1998. Update of cancer incidence among workers at a copper/nickel smelter and nickel refinery. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 71, 245-250.
- ASROCKS 2020. Purovesi ja purosedimentit. Sivulla vierailtu 2.10.2020.  
[http://projects.gtk.fi/ASROCKS/ohjeistus/esiintyminen/Arseeni\\_pinta\\_ja\\_pohjavedessa/purovesi/index.html](http://projects.gtk.fi/ASROCKS/ohjeistus/esiintyminen/Arseeni_pinta_ja_pohjavedessa/purovesi/index.html)
- ATSDR = Agency for Toxicological Substances and Disease Registry. 2004. Toxicological profile for cobalt. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, 502 s.
- ATSDR = Agency for Toxicological Substances and Disease Registry. 2005. Toxicological profile for nickel. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, 351 s.
- Barceloux, D. 1999a. Cobalt. *Journal of Toxicology, Clinical Toxicology* 37, 201-206.
- Barceloux, D. 1999b. Nickel. *Journal of Toxicology, Clinical Toxicology* 37, 239-258.
- Barceloux, D. 1999c. Copper. *Journal of Toxicology, Clinical Toxicology* 37, 217-237.
- Byerrum, R. U. 1991. Vanadium. Teoksessa: Merian, E. (toim.) *Metals and their compounds in the environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. VCH, Weinheim, 1289-1297.
- Cempel M. ja Nikel, G. 2006. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies* 15, 375-382.
- Culiolia, J.-L., Fouquoirea, A., Calendini, S., Moria, C. ja Orsini, A. 2009. Trophic transfer of arsenic and antimony in a freshwater ecosystem: A field study. *Aquatic Toxicology* 94, 286-293.
- Davison, W. 1993. Iron and manganese in lakes. *Earth-Science reviews* 34, 119-163.
- Denkhaus, E. ja Salnikow, K. 2002. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology* 42, 35-56.
- Duda-Chodak, A. ja Błaszczak, U. 2008. The impact of nickel on human health. *Journal of Elementology* 13, 685-693.
- Easton, D., Peto, J., Morgan, L., Metcalfe, L., Usher, V. ja Doll, R. 1992. Respiratory cancer mortality in welsh nickel refiners: which nickel compounds are responsible? *Advances in environmental science and technology* 25, 603-619.
- Eaton, A. 1979. The impact of anoxia on Mn fluxes in the Chesapeake Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 429-432.
- Eilu, P. ja Lahtinen, R. 2004. Arseeni kallioperässä ja malmiutuneissa vyöhykkeissä. Teoksessa: Loukola-Ruskeeniemi, K. ja Lahermo, P. (toim.) *Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset ja riskit*. Geologian tutkimuskeskus, 29-43.
- Erviö, R. ja Lakanen, E. 1973. Maan liijyysaastuminen sulattamon ympäristössä Tikkurilassa. *Annales Agriculturae Fenniae* 12, 200-206.
- Ewers, U. ja Schlipköter, H.-W. 1991. Lead. Teoksessa: Merian, E. (toim.) *Metals and Their Compounds in the Environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. VCH, Weinheim, 971-1014.
- EY 1907/2006. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista (REACH) liite XVII.

- Fagerlund, L. 1897. Helsingfors stads vattenledning och des vatten – Hygienisk studie. Helsingfors.
- Fleischer, S., Andersson, G., Brodin, Y., Dickson, W., Herrmann, J. ja Muniz, I. 1993. Acid water research in Sweden - Knowledge for tomorrow. *Ambio* 22, no.5. 258-263.
- Fowler, B. 2009. Monitoring of human populations for early markers of cadmium toxicity: A review. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 238, 294-300.
- Fowler, J., Kauffman, C., Marks, J., Proctor, D., Fredrick, M., Otani, J., Finley, B., Paustenbach, D., Nethercott, J. 1999. An environmental hazard assessment of low-level dermal exposure to hexavalent chromium in solution among chromium-sensitized volunteers. *Occupational Environmental Medicine* 41, 150-160.
- Gaetke, L. ja Chow, C. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology* 189, 147-163.
- Gaughhofer, J. ja Bianchi, V. 1991. Chromium. Teoksessa: Merian, E. (toim.) *Metals and Their Compounds in the Environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. VCH, Weinheim, 853-878.
- Granéli, E. ja Haraldsson, C. 1993. Can increased leaching of trace metals from acidified areas influence phytoplankton growth in costal waters. *Ambio* 22, 308-311.
- Grant, K., Goldizen, F., Sly, P., Brune, M.-L., Neira, M., van den Berg, M. ja Norman, R. 2013. Health consequences of exposure to e-waste: a systematic review. *The Lancet Global Health* 1, 350-361.
- Gray, J. ja Eppinger, R. 2012. Distribution of Cu, Co, As, and Fe in mine waste, sediment, soil, and water in and around mineral deposits and mines of the Idaho Cobalt Belt, USA. *Applied Geochemistry* 27, 1053-1062.
- Grimsrud, T., Berge, S., Haldorsen, T. ja Andersen, A. 2002. Exposure to Different Forms of Nickel and Risk of Lung Cancer. *American Journal of Epidemiology* 156, 1123-1132.
- Hakala, E. ja Hallikainen, A. 2004. Suomalaisten arseenialtistuminen, arseenin vaikutukset ja terveystriskit. Teoksessa: Loukola-Ruskeeniemi, K. ja Lahermo, P. (toim.) *Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset ja riskit*. Geologian tutkimuskeskus, 153-166.
- Hallanaro, E.-L. ja Loukola-Ruskeeniemi, K. 2014. Arseenia kalliassa! Ja mitä siitä sitten seuraa. *Geologian tutkimuskeskus, Espoo*, 109 s.
- Halliwell, B. & Gutteridge, J. 2007. *Free radicals in biology and medicine*. New York, Oxford University Press. 851 s.
- Hatakka, T., Tarvainen, T. ja Salla, A. 2010. Helsingin täyttömaiden taustapitoisuudet. *Geologian tutkimuskeskus. Arkistoraportti S41/2010/63*, 20 s.
- Heikkinen, M. 1994a. Arkeologiset tutkimukset. Teoksessa: Kallio, P., Savolainen, I. ja Vainio, S. (toim.) *Narinkka*. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, 113-156.
- Heikkinen, M. 1994b. Kaupunkiajan jälkeinen aika. Teoksessa: Kallio, P., Savolainen, I. ja Vainio, S. (toim.) *Narinkka*. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, 359-389.
- Heikkinen, M. 1994c. Kuninkaan käskystä. Teoksessa: Kallio, P., Savolainen, I. ja Vainio, S. (toim.) *Narinkka*. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, 7-18.
- Heikkinen, P. 2000. Haitta-aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen maaperässä. *Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti 150*. 74 s.
- Heinonen, R., Hartikainen, H., Aura, H., Jaakkola, A. ja Kemppainen, E. 1992. Maa, viljely ja ympäristö. WSOY, Porvoo, 334 s.
- Helsingin kaupungin arkisto, 1872. Maistraatin pöytäkirjat 1.7. § 1.
- Helsingin kaupungin valtuustoaloite 2014. Relander Jukka valtuustoaloite Kvsto 8.10.2014 asia 20. Diaarinro HEL 2014-012194.
- Helsingin kaupungin valtuustoaloite 2018. Harjanne, Atte valtuustoaloite 10.10.2018. Diaarinro HEL 2018-010592.
- Herranen, T. 2001. Vettä ja elämää: Helsingin vesihuollon historia 1876-2001, Helsingin Vesi. Helsinki, 238 s.
- Helsingin kaupunkiympäristölautakunta, 2018. Vanhankaupunginkosken itähaaran kunnostus, Kaupunkiympäristön julkaisuja 15, 124 s.
- Hokin, B., Adams, M., Ashton, J. ja Louie, H. 2004. Comparison of the dietary cobalt intake in three different Australian diets. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition* 13, 289-291.

- Huhma, H. 1986. Sm-Nd, U-Pb and Pb-Pb isotopic evidence for the origin of the Early Proterozoic Svecokarelian crust in Finland. *Geological Survey of Finland, Bulletin* 337, 48 s.
- Härme, M. 1960. Suomen geologinen yleiskartta. Kivilajikartan selitys. Lehti B1 Turku. Geologinen tutkimuslaitos, Helsinki, 78 s.
- Härme, M. 1961. On fault lines in Finland. *Bulletin de la Commission géologique de Finlande* 196, 437-444.
- IARC = International Agency for Research on Cancer, 1977. Some fumigants, the herbicides 2,4-D and 2,4,5-T, Chlorinated dibenzodioxins and miscellaneous industrial chemicals. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Man 15, 354 s.
- IARC = International Agency for Research on Cancer, 1991. Chlorinated drinking water; chlorination by-products, Some other halogenated compounds, Cobalt and cobalt compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 52, 544 s.
- IARC = International Agency for Research on Cancer, 1993. Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 58, 415 s.
- IARC = International Agency for Research on Cancer, 1999. Chromium, nickel and welding, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans 49, 687 s.
- IARC = International Agency for Research on Cancer. 2006. Cobalt in hard metals and cobalt sulfate, gallium arsenide, indium phosphide and vanadium pentoxide. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 86, 294 s.
- IARC = International Agency for Research on Cancer, 2012. Arsenic, metals, fibres, and dusts. A Review of Human Carcinogens. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 100C, 527 s.
- Jacobson, K. ja Turner, J. 1980. The interaction of cadmium and certain other metal ions with proteins and nucleic acids. *Toxicology* 16, 1-37.
- Jarva, J., Tarvainen, T., Reinikainen, J. ja Eklund, M. 2010. TAPIR – Finnish national geochemical baseline database. *Science of the Total Environment* 408, 4385-4395.
- Jobs, H. ja Ballhausen, C. 1940. Powder metallurgy as a source of dust from the medical and technical standpoint. *Vertrauensarzt krankenkasse* 8, 142-148.
- Karvonen, A., Tuire, T., Gustafsson, J., Mannio, J., Mehtonen, J., Nystén, T., Ruoppa, M., Sainio, P., Siimes, K., Silvo, K., Tuominen, S., Verta, M., Vuori, K.-M. ja Äystö, L. 2012. Vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annettujen säädösten soveltaminen. Kuvaus hyvistä menettelytavoista. Ympäristöministeriön raportteja 15, 152 s.
- Kauppila, O. 1983. Vantaanjoki. Vantaanjoen ja Helsingin seudun vesiensuojeluyhdistyksen 20-vuotisjuhlajulkaisu. Offset Oy, Helsinki, 103 s.
- Kivimäki, A.-K., Rautio, A., Korkka-Niemi, K., Brander, M., Nygård, M., Vahtera, H., Karhu, J., Salonen, V.-P., Kiirikki, M. ja Lahti, K. 2013. Vantaanjoen ja sen sivujokien hydrauliset yhteydet pohjavesimuodostumiin ja vaikutukset veden laatuun. Vantaanjoen ja Helsingin seudun vesiensuojeluyhdistys ry. 69. 133 s.
- Kochinsky, A. ja Halbach, P. 1995. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 5113-5232.
- Koljonen, T. (toim.) 1992. Suomen geokemian atlas, osa 2: Moreeni. Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 218 s.
- Lahermo, P., Väänänen, P., Tarvainen, T. ja Salminen, R. 1996. Suomen geokemian atlas, Osa 3: Ympäristögeokemia – purovedet ja -sedimentit. Geologian tutkimuskeskus, 150s.
- Leivuori, M. ja Vallius, H. 2004. Arseeni merisedimenteissä. Teoksessa: Loukola-Ruskeeniemi, K. ja Lahermo, P. (toim.) Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset ja riskit. Geologian tutkimuskeskus, 91-98.
- Léonard, A. 1991. Arsenic. Teoksessa: Merian, E. (toim.) Metals and their compounds in the environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance. VCH, Weinheim, 751-774.
- Leyssens, L., Vinck, B., Van Der Straeten, C., Wuyts, F. ja Maes, L. 2017. Cobalt toxicity in humans - A review of the potential sources and systemic health effects. *Toxicology* 387, 43-56.

- Louekari, K., Saarikoski, H. ja Joki-Kokko, E. 1991. Kadmium ympäristössä. Summary: Cadmium in Finnish environment. Vesi ja ympäristöhallinnon julkaisuja 70 A. 96 s.
- Maanmittauslaitos, 2010. Maaperäkartta 1:200 000. (Digitaalinen aineisto). Sivulla vierailtu 15.10.2020.
- Maanmittauslaitos, 2016. Ortokuva. (Digitaalinen aineisto). Sivulla vierailtu 15.10.2020.
- Matsuoka, S., Tennichi, Y., Takehara, K. ja Yoshimura, K. 1999. Flow analysis of micro amounts of chromium (III) and (VI) in natural water by solid phase spectrophotometry using diphenylcarbazide. *Analyst* 124, 787-791.
- Mengel, K. ja Kirkby, E. 1987. Principles of Plant Nutrition. International Potash Institution, Basel. 687 s.
- Mohan, D. ja Pittman, C. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142, 1-53.
- Moore, W. ja Ramamoorthy, S. 1984. Arsenic. Heavy metals in natural waters. Applied Monitoring and Impact Assessment. Springer-Verlag. 268 s.
- Mukherjee, A. 1998. Chromium in the environment of Finland. *The Science of the Total Environment* 217, 9-19.
- Museovirasto 2009. Valtioneuvoston päätös valtakunnallisesti merkittävien rakennettujen kulttuuriympäristöjen 1993 inventoinnin korvaamisesta sen vuonna 2009 valmistuneella tarkistuksella valtakunnallisten alueidenkäyttötavoitteiden tarkoittamana inventointina. Helsinki, 2009.
- Mäkelä, K. 1996. Suomen tieliikenteenpakokaasupäästöjen kehitys. *Ympäristökatsaus* 3, 8-12.
- Mäkelä-Kurtto, R. 1987. Raskasmetalliriskit ja niidenhallinta maataloudessa. Maatalouden tutkimuskeskuksen julkaisuja A38, 50-57.
- Mäkelä-Kurtto, R. 1998. Viljelytoimenpiteiden vaikutus maan raskasmetallipitoisuuteen. *Koetoiminta ja käytäntö* 44, 67 s.
- Nagajyoti, P., Lee, K. ja Sreekanth, T. 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters* 8, 199-216.
- Nordberg, G. 2004. Cadmium and health in the 21st century - Historical remarks and trends for the future. *BioMetals* 17, 485-489.
- Ohnesorge, F.K. ja Wilhelm, M. 1991. Zinc. Teoksessa: Merian, E. (toim.) *Metals and Their Compounds in Environment, Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. VCH, Weinheim, 1308-1342.
- Olsson, S., Regnéll, A., Persson, A. ja Sandgren, P. 1997. Sediment-chemistry response to land-use and pollutant loading in a hypertrophic lake, Southern Finland. *Journal of Paleolimnology* 17, 275-294.
- Penttilä, S ja Ahlman, M. 2017. Uudenmaan vesistöjen ja rannikkovesien tila vuonna 2016. Uudenmaan elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskuksen raportti 19, 45 s.
- Prasad, M. 1995. Cadmium toxicity and tolerance in vascular plants. *Environmental and Experimental Botany*, 35, 525-545.
- Rifkin, E., Gwinn, P. ja Bouwer, E. 2004. Chromium and sediment toxicity. *Environmental Science and Technology* 38, 267-271.
- Roohani, N., Hurrell, R., Kelishadi, R. ja Schulin, R. 2013. Zinc and its importance to human health: An integrative review. *Journal of Research in Medical Sciences* 18, 144-157.
- Rühling, Å., Rasmussen, L., Pilegaard, K., Mäkinen, A. ja Steinnes, E. 1987. Survey of atmospheric heavy metal deposition in the Nordic countries in 1985 – monitored by moss analyses. *Environment Monitoring, The Nordic Council of Ministers* 21, 44s.
- Rühling, Å., Brumelis, G., Goltsova, N., Kvietkus, K., Kubin, E., Liiv, S., Magnússon, S., Mäkinen, A., Pilegaard, K., Rasmussen, L., Sander, E. ja Steinnes, E. 1992. Atmospheric heavy metal deposition in Northern Europe 1990. *Environment Monitoring, The Nordic Council of Ministers* 12, 41s.
- Salla, A. 2009. Maaperän haitta-aineiden taustapitoisuudet sekä pitoisuudet puistoissa ja kerrostalojen pihoilla Helsingissä. Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja 3, 16 s.



- Salla, A. 2010. Maaperän haitta-aineiden taustapitoisuudet sekä pitoisuudet puistoissa ja kerrostalojen pihoilla. Östersundomin liitosalueen tuloksilla täydennetty versio. Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja 6, 16 s.
- Sansalone, J. ja Buchberger, S., 1997. Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water. *Journal of Environmental Engineering* 123, 134-143.
- Saura, A. ja Könönen, K. 2002. Vantaanjoen yhteistarkkailu. Kalatalous- ja pohjaeläintarkkailuohjelma 2002. Kala- ja riistaraportteja 242, 32 s.
- Scansetti, G., Botta, G. ja Spinelli, P. 1994. Absorption and excretion of cobalt in the hard metal industry. *Science of the Total Environment* 150, 141-144.
- Simonsen, L., Harbak, H. ja Bennekou, P., 2012. Cobalt metabolism and toxicology—a brief update. *Science of the Total Environment* 432, 210-215.
- Simpson, S., Apte, S. ja Batley, G. 1998. Effect of Short-Term Resuspension Events on Trace Metal Speciation in Polluted Anoxic Sediments. *Environmental Science and Technology* 32, 620-625.
- Sipilä, P. ja Salminen, R., 1995. Environmental impact of three sulphide mine tailings in Finland. Teoksessa: Autio, S. (toim.) 1995. Geological Survey of Finland, Current Research 1993-1994. Geological Survey of Finland, Special Paper 20, 107-114.
- Smith, A., Hopenhayn-Rich, C., Bates, M., Goeden, H., Hertz-Picciotto, I., Duggan, H., Wood, R., Kosnett, M. ja Smith, M. 1992. Cancer Risks from arsenic in drinking water. *Environmental Health Perspectives* 97, 259-267.
- STM = Sosiaali- ja terveysministeriö, 1352/2015. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista.
- Strachan, S. 2010. Trace elements. *Current Anaesthesia & Critical Care* 21, 44-4.
- Sunderman, F.W. ja Oskarsson, A. 1991. Nickel. Teoksessa: Merian, E. (toim.) Metals and their compounds in environment, occurrence, Analysis and Biological Relevance. VCH, Weinheim, 1100-1126.
- SYKE, 2002. Päästöt vesiin 1990-2000. Vesiensuojelun tavoitteiden väliarviointi. Suomen Ympäristökeskus, Helsinki, Edita Oyj, 68 s.
- SYKE, 2014. Value-valuma-aluejako (ehdotus). (Digitaalinen aineisto). Sivulla vierailtu 15.10.2020.
- SYKE, 2018. Corine maanpeite 2018. (Digitaalinen aineisto). Sivulla vierailtu 15.10.2020.
- SYKE, 2020. Avoin tieto. (Digitaalinen aineisto). Sivulla vierailtu 15.10.2020.
- Tarvainen, T. 2004. Arseeni maaperässä. Teoksessa: Loukola-Ruskeeniemi, K. ja Lahermo, P. (toim.) Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset ja riskit. Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset ja riskit. Geologian tutkimuskeskus, 45-49.
- Tarvainen, T., Eklund, M., Haavisto-Hyvärinen, M., Hatakka, T., Jarva, J., Karttunen, V., Kuusisto, E., Ojalainen, J. ja Teräsvuori, E. 2006. Alkuaineiden taustapitoisuudet pääkaupunkiseudun kehyskuntien maaperässä. Summary: Geochemical baselines around the Helsinki metropolitan area. Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti 163, 40 s.
- Tarvainen, T., Hatakka, T., Salla, A., Jarva, J., Pitkäranta, P., Anttila, H. ja Maidell-Münster, L. 2013. Pääkaupunkiseudun maaperän taustapitoisuudet. Summary: Geochemical Baselines in the Helsinki Metropolitan Area. Geologian tutkimuskeskus, tutkimusraportti 201, 91 s.
- Tikkanen, M. 1989. Geomorphology of the Vantaanjoki drainage basin, southern Finland. *Fennia* 167, 19-72.
- Tikkanen, M. 1991. Vantaanjoen valuma-alueen geomorfologia. Helsingin seutukaavaliiton julkaisuja C26, 22 s.
- Tikkanen, M., Korhola, A., Seppä, H. ja Virkanen, J. 1997. A long-term record of human impacts on an urban ecosystem in the sediments of Töölönlahti Bay in Helsinki, Finland. *Environmental Conservation* 24, 326-337.
- Tikkanen, M. ja Ruth, O. 2003. Origins and development of the ancient outflow channel of the river Vantaanjoki, southern Finland, as indicated by fluvial sediments. *Fennia* 181:1, 69-83.
- Thomas, R. 2013. Practical Guide to ICP-MS. A tutorial for beginners. Boca Raton, CRC Press, 446 s.
- Tuusula 2020. Kellokoski ja ruukki. Sivulla vierailtu 21.10.2020.  
[https://www.tuusula.fi/sivu.tmpl?sivu\\_id=1914](https://www.tuusula.fi/sivu.tmpl?sivu_id=1914)

- Turnlund, J., Scott, K., Peiffer, G., Jang, A., Keyes, W., Keen, C. ja Sakanashi, T. 1997. Copper status of young men consuming a low-copper diet. *The American Journal of Clinical Nutrition* 65, 72-78.
- Uauy, R., Olivares, M. ja Gonzalez, M., 1998. Essentiality of copper in humans. *The American Journal of Clinical Nutrition* 67, 952-959.
- USEPA = United States Environmental Protection Agency, 1980. Ambient Water Quality Criteria for Chromium. Washington, DC, Office of Water Regulations and Standards Criteria and Standard Division, 113s.
- USEPA = United States Environmental Protection Agency, 1998. Toxicological Review of Hexavalent Chromium. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). Washington, DC, U. S. Environmental Protection Agency, 77s.
- Uudenmaan ELY = Uudenmaan elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. 2010. Tulvariskien alustava arviointi, Vantaanjoen vesistöalue.
- Uudenmaan ELY = Uudenmaan elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. 2012. Suomen Natura 2000-alueet, Vantaanjoki.
- Uudenmaan liitto. 1997. Vantaanjoen kehittämisohjelma. Uudenmaan liiton julkaisuja B18, 94 s.
- Uusi Vantaankoski 2020. Alueen historia. Sivulla vierailtu 21.10.2020.  
<https://www.uusivantaankoski.fi/alueen-historia>
- Vaajasaari, K., Schultz, E. ja Sorvari, J. 2004. Arseeni pilaantuneissa maissa, ympäristöriskien arviointi ja arseenin ekotoksikologia. Teoksessa: Loukola-Ruskeeniemi, K. ja Lahermo, P. (toim.) Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset ja riskit. Geologian tutkimuskeskus, 135-152.
- Vaalgamaa, S. 2004. The effect of urbanisation on Laajalahti Bay, Helsinki City, as reflected by sediment geochemistry. *Marine Pollution Bulletin* 48, 650-662.
- Vahtera, H. ja Männynsalu, J. 2019. Vantaanjoen yhteistarkkailu. Vedenlaatu ja piilevät 2018. Vantaanjoen ja Helsingin seudun vesiensuojeluyhdistys ry. 11, 103 s.
- Valtioneuvosto, 214/2007. Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista. Ympäristöministeriö 1.6.2007.
- Vepsäläinen, M., Pyy, O., Sjölund, M., Nikunen, S., Rajala, A-M. ja Reinikainen, J. 2016. Pilaantuneen maa-alueen kunnostushankkeen tilaaminen. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 1/2016, 36 s.
- VHVSY = Vantaanjoen ja Helsingin seudun vesiensuojeluyhdistys ry, 1965. Selvitys Vantaanjoen vesistöstä. Julkaisu 2/1965. 40 s.
- VHVSY = Vantaanjoen ja Helsingin seudun vesiensuojeluyhdistys ry, 1980. Vantaanjoen vesistön yhteistarkkailu, vuosiyhteenveto 1979. Julkaisu 12/1980. 63 s.
- Vihavainen, T. 1989. Arseenia sisältävien puunkyllästeiden myrkyllisyys ja käyttöturvallisuus. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, 16 s.
- Virkanen, J. 2001. The effects of catchment-driven disturbances on the geochemistry of lacustrine and marine bottom sediments in Finland. *Helsingin yliopiston maantieteen laitoksen julkaisuja* A138, 4-56.
- Wagner G. 1993. Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health. *Advances in Agronomy* 51, 173-212.
- Wang, B., Wu, J., Sheu, S., Shih, T., Chang, H., Guo, Y., Wang, Y. ja Chou, T. 2011. Occupational hand dermatitis among cement workers in Taiwan. *Journal of the Formosan Medical Association* 110, 775-779.
- Wang, W., Griscom, S., ja Fisher, N. 1997. Bioavailability of Cr(III) and Cr(VI) to marine mussels from solute and particulate pathways. *Environmental Science and Technology* 31, 603-611.
- Ward, J. 1963. Hierarchical grouping to optimize an objective function. *Journal of the American Statistical Association* 58, 236-244.
- WHO, 1988. Chromium. The Environmental Health Criteria 61. IPCS International Programme on chemical safety. World Health Organization, Geneva, 174 s.
- Wu, J., Holman, R. ja Dorney, J. 1996. Systematic evaluation of pollutant removal by urban wet detention ponds. *Journal of Environmental Engineering* 122, 983-988.

Zywił, M., Cherian, J., Banerjee, S., Cheung, A., Wong, F., Butany, J., Gilbert, C., Overgaard, C., Syed, K., Jacobs, J. ja Mont, M. 2016. Systemic cobalt toxicity from total hip arthroplasties review of a rare condition. Part 2 measurement, risk factors, and step-wise approach to treatment. Bone Joint Journal 98, 14-20.

## LIITTEET

Liite 1. Näytepisteiden koordinaatit. Veden syvyys ja näytesyvyys jokaisen näytteen kohdalla sekä kentällä tehtyt havainnot.

Näytepiste	X- koordinaatti	Y- koordinaatti	Veden syvyys m	Näytesyvyys m	Havaintoja
VKL1-1	0388133	6677244	1,45 m	-	osuu kiveen, ei näytettä
VKL1-2	0388123	6677243	3,45 m	-	osuu kiveen, ei näytettä
VKL1-3	0388116	6677241	4 m	-	osuu kiveen, ei näytettä
VKL1-4	0388098	6677272	3 m	-	osuu kiveen, ei näytettä
VKL1-5	0388104	6677275	3,84 m	3,84 - 4	karkeaa lajittunutta hiekkaa
VKL1-6	0388085	6677306	2,3 m	-	osuu kiveen, ei näytettä
VKL1-7	0388094	6677307	-	-	osuu kiveen, ei näytettä
VKL1-8-1	0388074	6677332	3,92 m	3,93 - 4,50	
VKL1-8-2	0388074	6677332	3,92 m	3,92 - 4,92	
VKL1-9	0388084	6677334	3,78 m	4,10 - 4,78	
VKL1-10	0388072	6677367	alle 3,9 m	3,90 - 4,90	sedimentin pinta ei ole näytteessä
VKL1-12-1	0388070	6677351	3,3 m	3,50 - 4,50	
VKL1-12-2	0388070	6677351	3,3 m	3,30 - 4,0	
VKL1-12-3	0388070	6677351	3,3 m	4,25 - 5,25	
VKL1-13	0388060	6677405	3,55 m	3,55 - 4,0	eroosioaluetta
VKL1-14	0388051	6677403	2,3 m	2,30 - 2,73	

Liite 2. Pohjasedimenttisarjasta VKL1-12 otettujen näytteiden lukumäärä, nimi, syvyys sedimentin pinnasta sekä näytteestä vakuumikylmäkuivauksen jälkeen märkäpolttua varten punnittu massa. Jokaisesta litologisesta kerroksesta on otettu näyte ja jokainen näyte on enintään kahden senttimetrin välein.

<b>Nro.</b>	<b>Näytteen nimi</b>	<b>Syvyys</b>	<b>Massa</b>	<b>Nro.</b>	<b>Näytteen nimi</b>	<b>Syvyys</b>	<b>Massa</b>
1.	VKL1-12-2 2-3	2 - 3 cm	0,25237 g	31.	VKL1-12-1 90-91	90 - 91 cm	0,24995 g
2.	VKL1-12-2 5-6	5 - 6 cm	0,25325 g	32.	VKL1-12-1 93-94	93 - 94 cm	0,24641 g
3.	VKL1-12-2 8-9*	8 - 9 cm	0,24762 g	33.	VKL1-12-1 96-97	96 - 97 cm	0,25408 g
4.	VKL1-12-2 11-12	11 - 12 cm	0,24896 g	34.	VKL1-12-1 98-99	98 - 99 cm	0,25022 g
5.	VKL1-12-2 14-15	14 - 15 cm	0,25177 g	35.	VKL1-12-3 99-100	99 - 100 cm	0,24694 g
6.	VKL1-12-2 17-18	17 - 18 cm	0,25433 g	36.	VKL1-12-3 102-103	102 - 103 cm	0,2504 g
7.	VKL1-12-2 20-21	20 - 21 cm	0,24593 g	37.	VKL1-12-3 105-106	105 - 106 cm	0,2536 g
8.	VKL1-12-2 23-24	23 - 24 cm	0,25053 g	38.	VKL1-12-3 108-109	108 - 109 cm	0,25312 g
9.	VKL1-12-2 26-27	26 - 27 cm	0,24804 g	39.	VKL1-12-3 110-111	110 - 111 cm	0,25433 g
10.	VKL1-12-2 29-30	29 - 30 cm	0,25414 g	40.	VKL1-12-3 113-114	113 - 114 cm	0,24795 g
11.	VKL1-12-2 32-33	32 - 33 cm	0,25285 g	41.	VKL1-12-3 115-116	115 - 116 cm	0,25144 g
12.	VKL1-12-2 35-36	35 - 36 cm	0,24591 g	42.	VKL1-12-3 117-118*	117 - 118 cm	0,25136 g
13.	VKL1-12-2 38-39	38 - 39 cm	0,2548 g	43.	VKL1-12-3 120-121	120 - 121 cm	0,25047 g
14.	VKL1-12-2 41-42	41 - 42 cm	0,24635 g	44.	VKL1-12-3 123-124	123 - 124 cm	0,24823 g
15.	VKL1-12-2 44-45	44 - 45 cm	0,24759 g	45.	VKL1-12-3 126-127	126 - 127 cm	0,25017 g
16.	VKL1-12-2 47-48	47 - 48 cm	0,24957 g	46.	VKL1-12-3 129-130	129 - 130 cm	0,25456 g
17.	VKL1-12-2 50-51	50 - 51 cm	0,25217 g	47.	VKL1-12-3 132-133	132 - 133 cm	0,25044 g
18.	VKL1-12-1 51-52	51 - 52 cm	0,25165 g	48.	VKL1-12-3 135-136	135 - 136 cm	0,25067 g
19.	VKL1-12-1 54-55	54 - 55 cm	0,25363 g	49.	VKL1-12-3 138-139	138 - 139 cm	0,25351 g
20.	VKL1-12-1 57-58	57 - 58 cm	0,25024 g	50.	VKL1-12-3 141-142	141 - 142 cm	0,25106 g
21.	VKL1-12-1 60-61	60 - 61 cm	0,24608 g	51.	VKL1-12-3 144-145	144 - 145 cm	0,24769 g
22.	VKL1-12-1 63-64	63 - 64 cm	0,25458 g	52.	VKL1-12-3 147-148*	147 - 148 cm	0,25239 g
23.	VKL1-12-1 66-67	66 - 67 cm	0,24977 g	53.	VKL1-12-3 150-151	150 - 151 cm	0,24833 g
24.	VKL1-12-1 69-70	69 - 70 cm	0,25174 g	54.	VKL1-12-3 153-154	153 - 154 cm	0,24845 g
25.	VKL1-12-1 72-73	72 - 73 cm	0,24847 g	55.	VKL1-12-3 156-157	156 - 157 cm	0,24725 g
26.	VKL1-12-1 75-76	75 - 76 cm	0,25209 g	56.	VKL1-12-3 159-160	159 - 160 cm	0,2477 g
27.	VKL1-12-1 79-80	79 - 80 cm	0,25115 g				
28.	VKL1-12-1 81-82	81 - 82 cm	0,24849 g				
29.	VKL1-12-1 84-85	84 - 85 cm	0,2527 g				
30.	VKL1-12-1 87-88	87 - 88 cm	0,25217 g				

\*Syvyydeltä on punnittu kaksi näytettä A ja B laadunvalvonnan vuoksi. Massa on näytteen A mukainen.

Liite 3. Muista pohjasedimenttisarjoista otettujen näytteiden numero, nimi, syvyys sedimentin pinnasta sekä näytteestä vakuumikyhmäkuivauksen jälkeen märkäpolttoa varten punnittu massa. Jokaisesta litologisesta kerroksesta on otettu näyte.

<b>Nro.</b>	<b>Näytteen nimi</b>	<b>Syvyys</b>	<b>Massa</b>	<b>Nro.</b>	<b>Näytteen nimi</b>	<b>Syvyys</b>	<b>Massa</b>
57.	VKL1-9 2-3	2 - 3 cm	0,25123 g	86.	VKL1-8-2 0-1	0 - 1 cm	0,24983 g
58.	VKL1-9 15-16	15 - 16 cm	0,25241 g	87.	VKL1-8-2 6-7	6 - 7 cm	0,25017 g
59.	VKL1-9 24-25	24 - 25 cm	0,24959 g	88.	VKL1-8-2 12-13	12 - 13 cm	0,24858 g
60.	VKL1-9 28-29	28 - 29 cm	0,25368 g	89.	VKL1-8-2 18-19	18 - 19 cm	0,24895 g
61.	VKL1-9 32-33	32 - 33 cm	0,2529 g	90.	VKL1-8-2 24-25	24 - 25 cm	0,25083 g
62.	VKL1-9 36-37	36 - 37 cm	0,2502 g	91.	VKL1-8-2 30-31	30 - 31 cm	0,2529 g
63.	VKL1-9 39-40	39 - 40 cm	0,2502 g	92.	VKL1-8-2 35.5-36.5	35,5 - 36.5 cm	0,25292 g
64.	VKL1-9 44-45	44 - 45 cm	0,2489 g	93.	VKL1-8-2 41-42	41 - 42 cm	0,24762 g
65.	VKL1-9 54-55	54 - 55 cm	0,25049 g	94.	VKL1-8-2 47-48	47 - 48 cm	0,25409 g
				95.	VKL1-8-2 53-54	53 - 54 cm	0,24801 g
66.	VKL1-10 12-13	12 - 13 cm	0,2501 g	96.	VKL1-8-2 59-60*	59 - 60 cm	0,25366 g
67.	VKL1-10 25.5-26.5*	25,5 - 26.5 cm	0,24806 g	97.	VKL1-8-2 62-63	62 - 63 cm	0,25041 g
68.	VKL1-10 35-36	35 - 36 cm	0,25063 g	98.	VKL1-8-2 65-66	65 - 66 cm	0,254 g
69.	VKL1-10 48-49	48 - 49 cm	0,25073 g	99.	VKL1-8-2 68-69	68 - 69 cm	0,24722 g
70.	VKL1-10 51-52	51 - 52 cm	0,25062 g	100.	VKL1-8-2 71-72*	71 - 72 cm	0,25338 g
71.	VKL1-10 56-57	56 - 57 cm	0,24752 g	101.	VKL1-8-2 77-78	77 - 78 cm	0,24725 g
72.	VKL1-10 65-66	65 - 66 cm	0,24859 g	102.	VKL1-8-2 83-84	83 - 84 cm	0,25293 g
73.	VKL1-10 75-76	75 - 76 cm	0,25406 g	103.	VKL1-8-2 89-90	89 - 90 cm	0,25337 g
74.	VKL1-10 85-86	85 - 86 cm	0,24902 g	104.	VKL1-8-2 95-96	95 - 96 cm	0,25439 g
75.	VKL1-11 5-6	5 - 6 cm	0,22452 g	105.	VKL1-13 2-3	2 - 3 cm	0,24951 g
76.	VKL1-11 9-10	9 - 10 cm	0,24984 g	106.	VKL1-13 6-7	6 - 7 cm	0,2543 g
77.	VKL1-11 12-13	12 - 13 cm	0,24901 g	107.	VKL1-13 10-11	10 - 11 cm	0,25412 g
78.	VKL1-11 17-18	17 - 18 cm	0,25446 g	108.	VKL1-13 22-23	22 - 23 cm	0,24947 g
79.	VKL1-11 20-21	20 - 21 cm	0,24694 g	109.	VKL1-13 32-33	32 - 33 cm	0,25463 g
80.	VKL1-11 22-23	22 - 23 cm	0,24979 g	110.	VKL1-14 10-11	10 - 11 cm	0,25234 g
81.	VKL1-11 30-31	30 - 31 cm	0,25225 g	111.	VKL1-14 20-21	20 - 21 cm	0,24797 g
82.	VKL1-11 40-41	40 - 41 cm	0,24852 g	112.	VKL1-14 28-29	28 - 29 cm	0,24691 g
83.	VKL1-11 54-55	54 - 55 cm	0,25048 g	113.	VKL1-14 35-36*	35 - 36 cm	0,25274 g
84.	VKL1-11 64-65*	64 - 65 cm	0,25096 g				
85.	VKL1-11 74-75	74 - 75 cm	0,25487 g				

\*Syvyydeltä on punnittu kaksi näytettä A ja B laadunvalvonnan vuoksi. Massa on näytteen A mukainen.

Liite 4. PIMA-metallien tulokset ICP-MS-analyysistä. Yksikkönä on mg kg<sup>-1</sup> joka on suoraan verrattavissa yksikköön ppm. Keltaisella on ilmoitettu kynnysarvojen ylitykset ja oranssilla alemman ohjearvon ylitykset.

Näyte	Sb	As	Cd	Co	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	V
8-2 0-1	0,006	12,77	0,765	17,33	131,9	48,13	135,19	42,56	260,79	64,3
8-2 6-7	0,015	22,32	0,965	11,55	238,72	66,2	528,13	49,05	239,12	70,36
8-2 12-13	0,075	30,63	0,302	6,33	120,83	57,09	180,53	33,28	127,14	52,68
8-2 18-19	0,05	31,35	0,19	5,9	116,47	55,97	134,32	32,65	118,91	50,67
8-2 24-25	0,058	33,02	0,643	5,58	103,7	55,55	121,92	31,57	120,25	47,67
8-2 30-31	0,05	31,57	0,205	5,82	105,15	55,23	122	31,83	118,79	49,64
8-2 35.5-36.5	0,011	17,26	0,833	28,83	164,35	61,54	154,08	61,05	356,82	67,02
8-2 41-42	0,018	15,63	0,395	7,9	69,63	43,95	37,78	25,5	104,95	50,57
8-2 47-48	0,014	15,09	0,229	7,67	54,57	41,26	26,24	23,31	91,24	50,63
8-2 53-54	0,014	15,82	0,26	8,39	60,97	42,79	30,65	24,57	107,48	50,77
8-2 59-60AB	0,008	12,84	0,54	14,83	83,25	44,06	59,1	34,63	197,81	55,44
8-2 62-63	0,018	21,63	0,266	7,48	54,17	65,68	36,05	25,78	109,69	53,01
8-2 65-66	0,003	14	0,81	18,15	144,46	61,08	111,88	49,05	336,88	76,54
8-2 68-69	0,011	12,42	0,742	12,26	81,17	47,67	27,9	37,95	145,38	78,84
8-2 71-72AB	0,005	7,93	0,85	11,75	70,62	33,62	43,1	36,53	239,86	52,51
8-2 77-78	0,016	16,38	0,937	9,3	111,03	48,53	56,16	40,56	237,87	59,18
8-2 83-84	0,003	6,63	1,77	15,2	99,84	42,95	48,99	39,18	280,04	71,46
8-2 89-90	0,003	7,59	2,497	15,53	94,31	44,14	82,94	38,08	324,51	67,12
8-2 95-96	0,005	4,73	1,578	10,19	46,86	20,77	75,44	19,95	125,14	39,44
9 2-3	0,004	15,78	0,955	21,18	193,18	63,19	173,66	60,14	377,93	76,15
9 15-16	0,011	15,5	0,255	7,51	61,3	40,78	27,76	23,09	94,9	52,7
9 24-25	0,003	10,34	0,565	15,6	100,21	43,69	62,59	37,8	227,1	64,48
9 28-29	0,019	26,73	0,315	6,11	56,59	118,09	43,08	24,25	108,32	59,64
9 32-33	0,004	7,63	0,512	12,62	88,63	33,47	58,78	33,38	215,72	53,97
9 36-37	0,012	11,97	0,23	10,7	71,49	43,07	23,35	32,56	122,19	70,83
9 39-40	0,004	7,81	0,745	11,77	70,79	32,83	51,16	38,21	228,63	50,85
9 44-45	0,017	16,14	0,648	7,98	105,46	46,23	59,88	37,63	223,35	54,54
9 54-55	0,004	7,55	2,883	15,57	87,85	44,46	79,22	38,14	319,27	66,86
10 12-13	0,062	31,15	0,533	5,69	139,3	56,06	146,74	33,06	122,78	51,03
10 25.5-26.5AB	0,006	14,01	0,99	20,5	172,05	62,92	164,92	56,94	358,77	73,74
10 35-36	0,01	15,37	0,171	7,56	58,49	40,62	27,82	22,87	94,46	50,87
10 48-49	0,003	9,87	0,612	15,22	107,98	46,34	73,3	39,39	241,62	70,71
10 51-52	0,006	19,42	0,36	9,94	90,93	83,57	70,92	33,28	181,22	60,26
10 56-57	0,004	8	0,816	11,3	67,9	34,27	44,62	34,07	261,7	50,31
10 65-66	0,013	15,62	0,564	9,5	102,67	46,92	58,32	39,61	228,19	55,98
10 75-76	0,003	5,05	0,948	12,35	59,36	28,54	32,76	27,89	165,83	53,39
10 85-86	0,006	6,17	1,445	13,68	81,25	34,48	90,47	31,75	205,8	59,27
11 5-6	0,053	27,36	0,221	6,26	105,88	54,03	132,4	32,89	133,11	51,57
11 9-10	0,013	15,17	0,718	16,14	150,78	57,63	117,07	50,15	288,82	67,12
11 12-13	0,019	14,43	0,224	7,18	69,93	41,01	38,5	23,49	94,12	50
11 17-18	0,009	9,81	0,701	14,35	93,76	40,1	56,81	39,3	288,86	60,03
11 20-21	0,005	10,48	0,804	9,65	84,92	39,36	51,13	37,77	232,14	51,67

11 22-23	0,008	6,34	1,187	12,39	62,6	29,84	57,86	28,56	184,92	48,38
11 30-31	0,003	4,77	0,174	10,68	45,05	15,82	9,01	20,45	75,85	57,54
11 40-41	0,001	3,39	0,114	8,37	36,14	10,95	7,17	15,98	61,27	41,66
11 54-55	0,003	3,34	0,084	8,37	38,41	11,91	7,82	17,01	65,19	44,07
11 64-65AB	0,003	3,03	0,17	8,26	37,48	10,13	7,48	16,45	63,71	42,48
11 74-75	0,003	2,83	0,058	8,72	40,3	9,29	7,28	17,33	65,19	46,18
12-2 2-3	0,007	7,71	0,535	17,52	64,19	39,69	32,64	35,13	186,95	69,76
12-2 5-6	0,009	6,93	0,545	15,17	58,32	42,03	42,52	31,9	185,98	63,34
12-2 8-9AB	0,01	7,06	0,617	16,87	62,59	40,88	42,06	34,58	199,63	66,66
12-2 11-12	0,005	7,02	0,528	16,9	64,5	39,68	53,24	35,16	187,19	69,72
12-2 14-15	0,003	6,99	0,537	15,71	63,78	36,55	52,21	33,22	181,08	68,31
12-2 17-18	0,008	16	0,249	8,65	46,94	43,08	20,95	25,49	91,96	58,4
12-2 20-21	0,022	19,15	0,223	4,98	48,01	56,43	33,77	16,42	64,72	43,41
12-2 23-24	0,007	15,41	0,969	21,59	134,67	57,16	145,55	48,13	304,93	73,87
12-2 26-27	0,014	17,85	0,301	7,54	50,42	45,08	26,11	23,71	91,62	54,95
12-2 29-30	0,016	17,93	0,366	7,37	48,5	43,23	24,65	24,22	89,29	52,62
12-2 32-33	0,018	16,17	0,315	7,35	52,02	42,67	29,65	25,02	91,2	53,84
12-2 35-36	0,007	16,15	0,638	15,74	155,79	51,44	283,76	45,21	251,74	63,51
12-2 38-39	0,016	20,87	0,894	10,73	215,18	61,71	595,63	45,26	217,46	64,34
12-2 41-42	0,015	20,04	0,373	10,7	212,16	61,08	510,15	46,01	208,58	64,51
12-2 44-45	0,014	20,24	0,33	11,17	212,99	61,72	492,12	48,73	225,08	65,62
12-2 47-48	0,014	20,95	0,432	11,3	222,07	64,09	577,42	48,17	226,48	67,8
12-2 50-51	0,015	22,02	0,714	11,72	220,19	63,76	549,84	48,34	241,03	66,59
12-1 51-52	0,009	18,16	1,292	19,48	193,68	73,76	393,97	71,58	377,41	75,78
12-1 54-55	0,066	32,68	0,181	5,74	119,24	59,19	138,69	34,04	120,82	50,73
12-1 57-58	0,057	33,25	0,246	5,68	109,74	56,23	119,2	33,23	117,55	49,4
12-1 60-61	0,056	31,99	0,187	5,57	107,11	55,68	122,61	32,42	115,6	48,49
12-1 63-64	0,056	32,51	0,166	5,69	112,96	57,41	126,56	34,07	117,72	50,3
12-1 66-67	0,052	33,03	0,2	5,78	109,12	56,61	123,67	32,82	126,92	49,25
12-1 69-70	0,059	32,43	0,229	5,63	129,78	58,09	141,59	33,58	125,06	49,47
12-1 72-73	0,064	32,06	0,182	5,46	118,54	55,84	132,55	32,78	121,52	48,35
12-1 75-76	0,057	32,05	0,178	5,4	113,35	55,73	127,89	32,59	121,61	49,56
12-1 79-80	0,009	14,89	0,845	24,42	145,33	56,07	142,84	55,44	340,07	67,58
12-1 81-82	0,013	15,97	0,17	7,84	68,07	44,01	33,61	27,33	98,17	54,84
12-1 84-85	0,016	16,18	0,229	7,88	67,55	45,24	32,93	26,54	118,98	51,94
12-1 87-88	0,016	16,03	0,196	7,95	60,06	43,04	29,4	24,42	104,57	50,43
12-1 90-91	0,016	15,31	0,179	7,53	55,53	41,73	27,46	23,09	89,7	49,5
12-1 93-94	0,014	15,89	0,171	7,46	57,06	42,08	27,66	22,91	93,03	49,85
12-1 96-97	0,015	17,08	0,21	8,62	58,47	44,23	26,42	26,02	98,52	53,11
12-1 98-99	0,009	14,3	0,545	15,56	94,49	47,77	63,03	37,38	217,43	60,37
12-3 99-100	0,018	24,81	0,254	7,56	57,58	59,85	28,79	25,43	95,88	58,69
12-3 102-103	0,029	33,01	0,39	6,29	50,9	122,63	45,78	23,59	107,75	49,67
12-3 105-106	0,024	34,27	0,204	6,51	52,49	129,01	43,96	24,76	109,34	54,14
12-3 108-109	0,021	34,77	0,187	7,36	68,4	140,61	47,37	29,18	125,53	66,74
12-3 110-111	0,008	11,88	1,873	18,43	144,34	53,79	103,17	50,84	342,99	75,01



12-3 113-114	0,013	11,75	0,353	11,71	76,56	45,16	34,53	36,36	173,33	68,92
12-3 115-116	0,006	1,3	0,102	2,49	8,62	7,71	5,7	5,98	25,58	8,97
12-3 117-118AB	0,006	2,2	0,1	2,89	9,2	6,93	5,15	6,84	26,09	9,63
12-3 120-121	0,015	8,1	0,512	4,38	31,93	18,78	21,43	13,99	97,45	18,86
12-3 123-124	0,013	9,63	0,411	6,72	62,4	31,19	35,93	26,72	151,43	35,98
12-3 126-127	0,006	8,45	1,435	16,1	104,74	47,26	61,64	45,68	312,01	66,01
12-3 129-130	0,03	7,53	1,433	16	96,19	60,13	57,43	40,06	263,04	68,4
12-3 132-133	0,009	8	2,415	17,15	90,04	47,43	77,52	41,74	348,57	71,56
12-3 135-136	0,006	7,92	2,351	16,1	102,15	48,9	108,28	39,23	327,62	64,03
12-3 138-139	0,006	5,93	1,231	13,67	79,8	34,83	94,35	31,39	199,18	58,89
12-3 141-142	0,009	6,01	0,663	14,25	59,96	26,87	65,31	27,38	137,5	53,19
12-3 144-145	0,008	2,53	0,164	7,58	25,37	17,67	44,55	11,54	69,24	27,65
12-3 147-148AB	0,007	4,01	0,277	12,5	48,63	21,72	39,77	23,89	96,66	53,34
12-3 150-151	0,005	2,69	0,176	9,21	34,27	14,36	11,83	17,29	67,37	39,25
12-3 153-154	0,003	1,3	0,055	5,15	12,26	5,16	4,83	6,83	24,57	13,55
12-3 156-157	0,006	3,17	0,185	11,21	47,72	16,74	14,09	22,36	95,25	52,12
12-3 159-160	0,004	2,86	1,233	10,76	44,28	16,23	10,32	21,2	85,24	48,4
13 2-3	0,004	8,01	0,634	8,35	42,48	22,93	27,15	25,47	147,6	36,29
13 6-7	0,012	17,79	0,589	8,46	105,25	46,64	60,25	38,01	227,68	56,33
13 10-11	0,004	5,26	0,774	9,28	56,06	22,9	32,9	24,23	195,06	40,74
13 22-23	0,003	3,38	0,082	7,67	45,51	20,06	9,35	18,43	65,29	52,33
13 32-33	0,003	4,02	0,134	9,14	45,45	17,97	8,09	20,05	70,65	52,03
14 10-11	0,003	4,07	0,234	7,87	41,28	15,08	9,71	18,43	73,02	48,73
14 20-21	0,003	3,36	0,151	7,45	37,49	11,21	9,07	16,6	67,44	43,95
14 28-29	0,003	4,35	0,157	6,95	37,38	17,04	7,9	16,5	61,83	45,27
14 35-36A	0,002	3,09	0,108	7,04	39,32	11,11	7,9	16,66	63,19	45,89
Kynnysarvo	2	5	1	20	100	100	60	50	200	100
Alempi ohjearvo	10	50	10	100	200	150	200	100	250	150
Ylempi ohjearvo	50	100	20	250	300	200	750	150	400	200